

Onderzoekingen over de kristalstructuur
van vastgemaakte gassen.



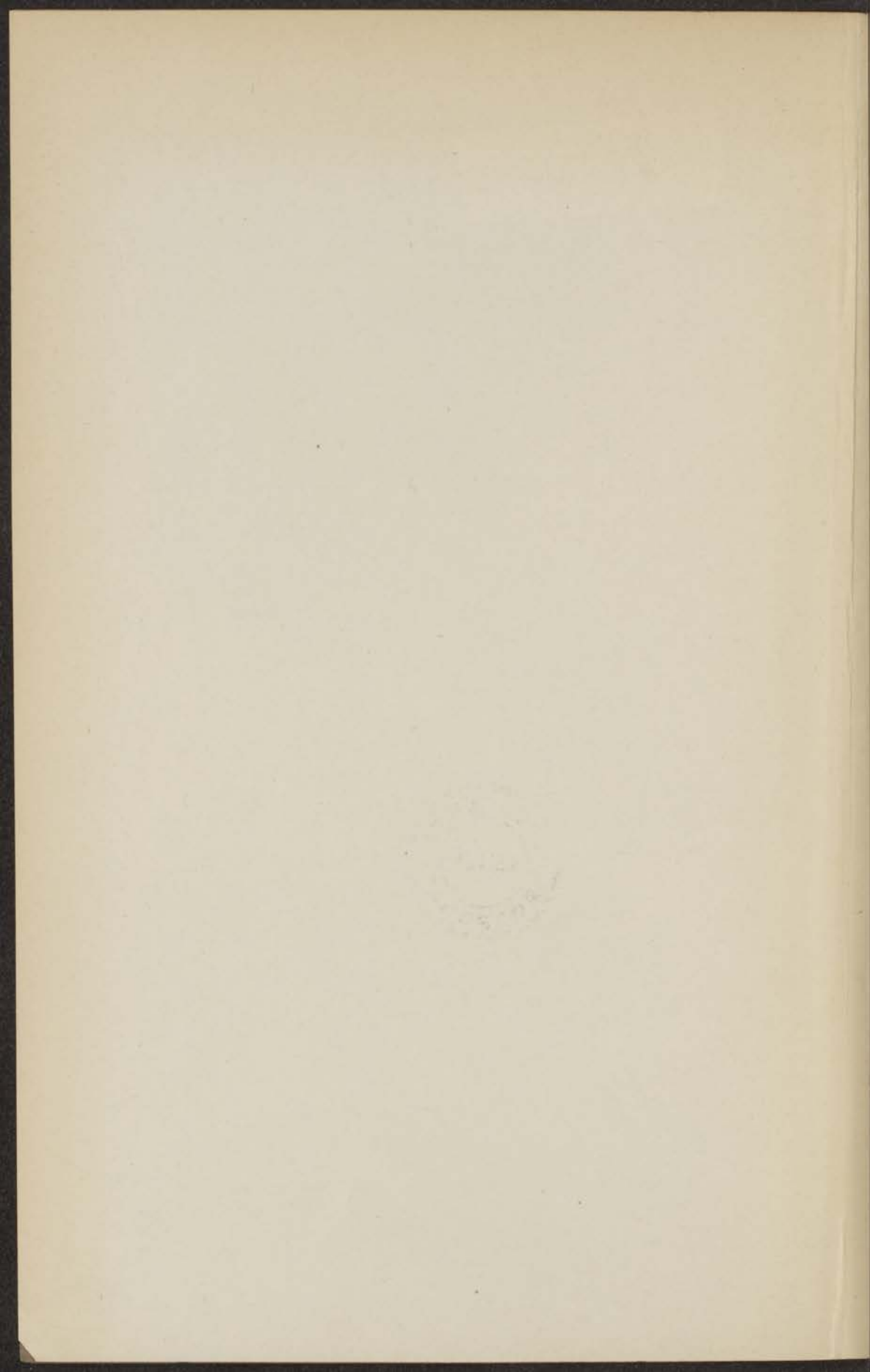
H. H. MOOLJ.

BIBLIOTHEEK
BOERLAAN LABORATORIA
Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel. 071 - 527 43 66 / 67



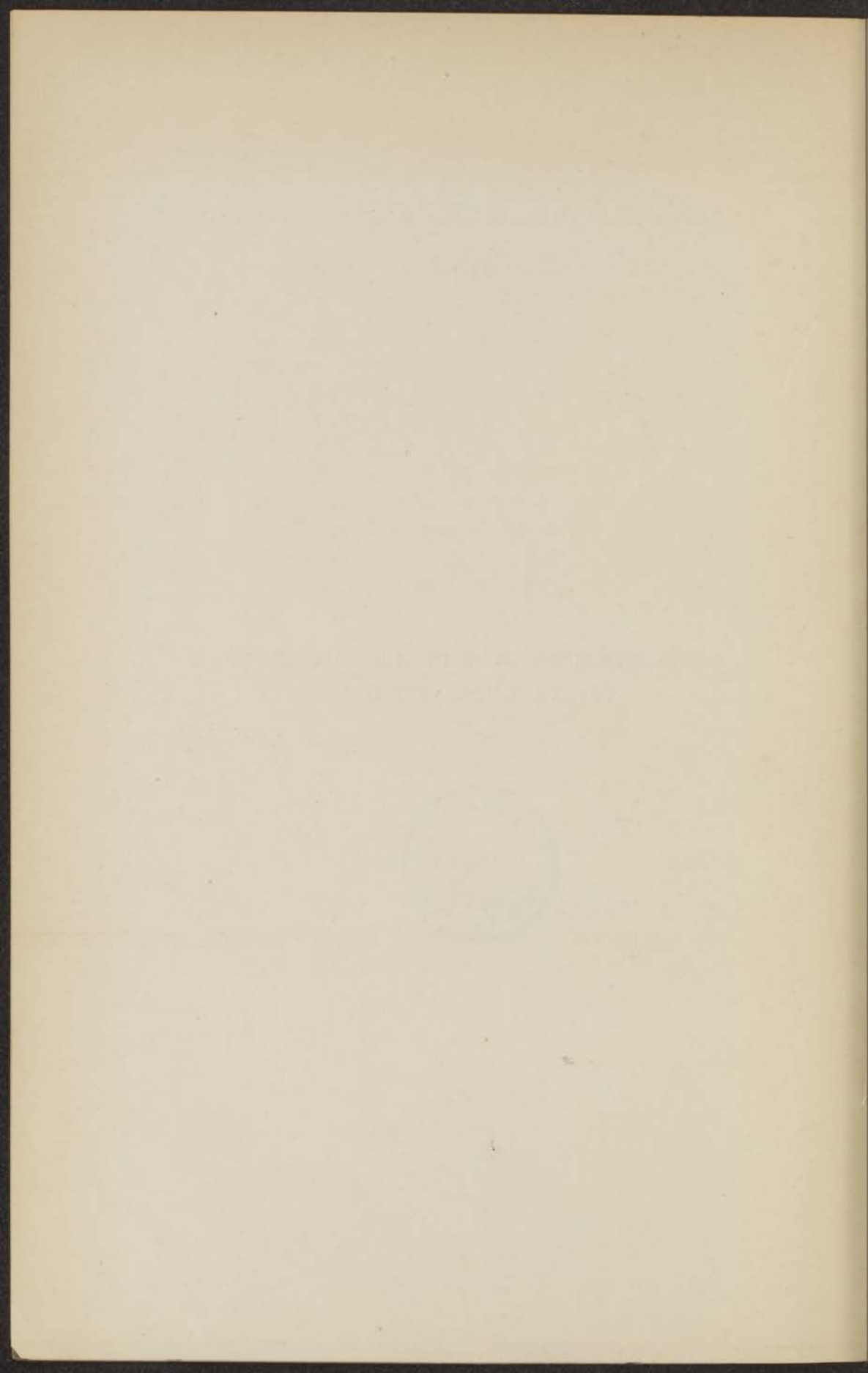


kast dissertaties



ONDERZOEKINGEN OVER DE KRISTALSTRUCTUUR
VAN VASTGEMAAKTE GASSEN.





Onderzoekingen over de kristalstructuur van vastgemaakte gassen.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSI-
TEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS Dr. J. P. H. VOGEL,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOOR DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 7 JULI 1931,
DES OCHTENDS TE 11 UUR,

DOOR

HERMAN HENDRIK MOOIJ,

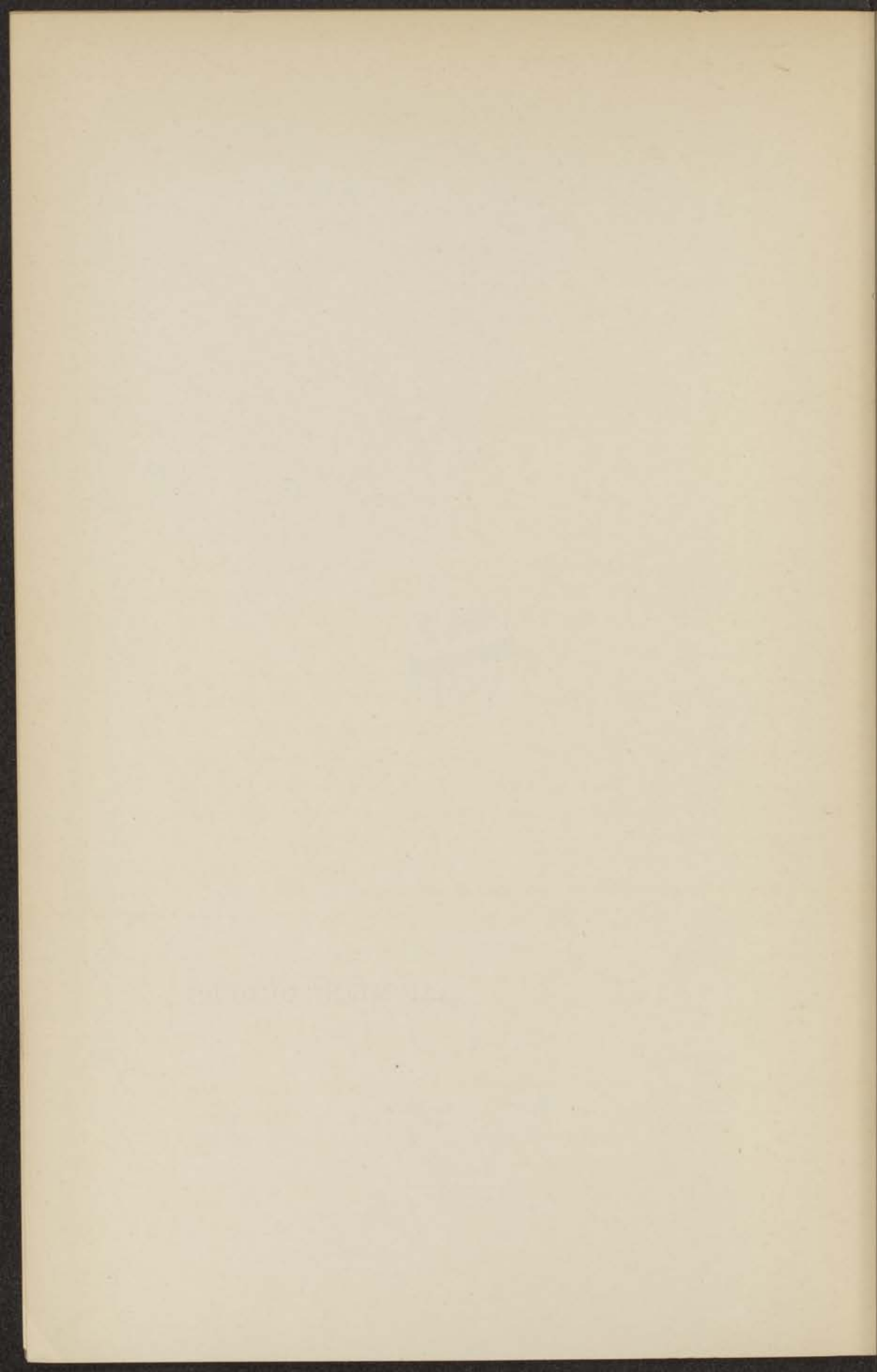
GEBOREN TE SOERAKARTA.







AAN MIJNE OUDERS.



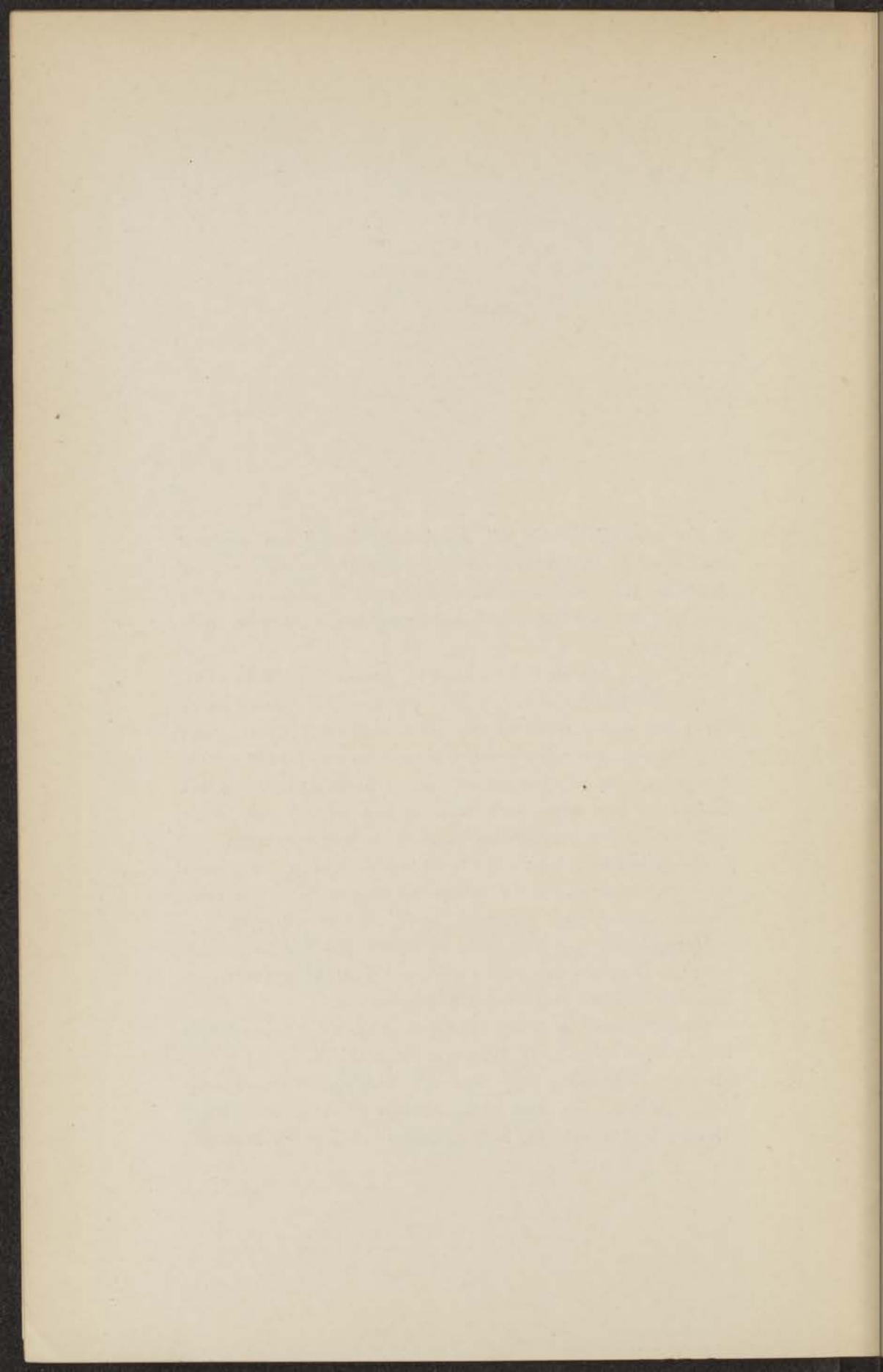
Het verschijnen van dit proefschrift is mij een welkome aanleiding, U, Oud-Hoogleraren, Hoogleraren en Lectoren der Leidsche Wis- en Natuurkundige Faculteit dank te zeggen voor hetgeen Gij tot mijne wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

Het meest ben ik U verschuldigd, hooggeleerde Keesom, hooggeschatte Promotor. Gij hebt mij zeer veel geleerd in de jaren dat ik Uw assistent was. Ook buiten het laboratorium hebt Gij veel voor mij gedaan. Uw medewerking bij het samenstellen van dit proefschrift stel ik op hoogen prijs. Bij het uitspreken van mijn dank voeg ik den wensch ook in de toekomst op Uw voorlichting en steun te mogen rekenen.

Hooggeleerde Ehrenfest, de wijze, waarop Gij zoowel op Uw colleges als op Uw colloquium de problemen der theoretische natuurkunde behandelt, heeft mij zeer getroffen.

Hooggeleerde De Smedt, de tijden dat Gij in Leiden waart en ik op zoo aangename wijze met U mocht samenwerken, zijn voor mij van veel waarde geweest.

Tenslotte dank ik zoowel mijn collega's, in het bijzonder de heeren V. Esbach, H. Bremmer en J. W. L. Köhler, als den technischen staf van het Leidsche Natuurkundig Laboratorium voor hun medewerking en hulpvaardigheid. Waarde Flim, voor Uw hulp en advies ben ik zeer erkentelijk.



INHOUD.

	Blz.
HOOFDSTUK I.	
Inleiding	1
Overzicht	6
HOOFDSTUK II.	
A. Methode	12
B. Apparatuur	26
HOOFDSTUK III.	
A. Stikstof	32
B. Koolmonoxyde	40
C. Zuurstof	41
HOOFDSTUK IV.	
A. Krypton	45
B. Neon	49
HOOFDSTUK V.	
A. Parawaterstof	55
B. Waterstof 3:1	65
HOOFDSTUK VI.	
A. Acetyleen	67
B. Aethyleen	70
C. Methaan	72
HOOFDSTUK VII.	
Slotbeschouwing	80

CONTENTS

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

HOOFDSTUK I.

INLEIDING EN OVERZICHT.

Dit proefschrift bevat het verslag van een aantal onderzoekingen betreffende de kristalstructuur van bij lage temperatuur vastgemaakte gassen.

Doel dezer inleiding is, de beteekenis der belangrijkste in de structuuranalyse gebruikelijke termen, zooals bijv. translatierooster, ruimtgroep etc. kort aan te geven ¹⁾. Wij laten daarop een overzicht volgen der in de jaren 1928—1931 verkregen resultaten op bovengenoemd gebied.

De aan een *makroskopisch* kristal opvallende geometrische eigenschappen zijn:

1. Rationaliteit, welke zich hierin uit, dat de hoeken tusschen de kristalbegrenzingsvlakken niet iedere waarde kunnen aannemen. Alle onderzochte kristallen laten zich in groepen indeelen, waarbij iedere groep gekarakteriseerd is door een diskreet aantal waarden dezer hoeken.

¹⁾ De literatuur, die hiermede verband houdt, is zeer uitgebreid. Wij verwijzen daarvoor naar de meest recente en diepgaande behandeling der structuurtheorie: *Krystallographische und Strukturtheoretische Grundbegriffe* door P. Niggli, *Hdb. der Exp. Physik* VII deel 1, 1928, en zullen van verdere literatuurecitataten afzien.

2. Symmetrie. Daarbij kan men als symmetrie-elementen onderscheiden: draaiassen en spiegelvlakken; bovendien het samengesteld symmetrie-element: draaispiegeling.

B r a v a i s heeft nagegaan, welke combinaties dezer symmetrie-elementen met de rationaliteitswet vereenigbaar zijn. Hij vond, dat er niet meer dan 32 verschillende combinaties mogelijk zijn; deze heeten de 32 *kristalklassen*.

Naar gelang van welke assen voor de beschrijving het meest geschikt zijn, kan men ze over 7 *kristalsystemen* verdeelen.

Van fundamenteel belang voor de *mikroskopische theorie* der kristallen zijn de verhandelingen van H a ü y geweest. Hij stelde zich voor, dat een kristal is opgebouwd uit aan elkaar sluitende parallelpipeda (molécules intégrantes) van submikroskopische afmetingen; elk daarvan zou dezelfde symmetrie hebben als het kristal als geheel en er dus als 't ware een afbeelding van zijn.

B r a v a i s verwierp deze voorstelling. Volgens hem kunnen we ons een kristal ontstaan denken uit een enkel puntvormig atoom of molecuul door verschuivingen langs drie niet in een vlak liggende richtingen, waarbij de verschuivingen in een bepaalde richting steeds dezelfde grootte hebben. Een dergelijk rooster wordt enkelvoudig *translatie-rooster* of B r a v a i s-rooster genoemd en is dus door een vektortripel $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ volkomen gekarakteriseerd. Het op drie zulke vektoren gebouwde parallelpipedium noemen we de *elementaircel*.

Een door drie roosterpunten gelegd vlak (roostervlak of netvlak) wordt aangegeven door de verhoudingsgetallen der reciproke lengten (uitgedrukt in de grondvectoren), die het vlak van de drie assenvectoren afsnijdt, de z.g. *indices volgens Miller*.

Door specialiseering van onderlinge grootte en hoeken der assenvectoren ontstaan bepaalde symmetrieën in de puntschikking. *Bravais* heeft aangetoond, dat men in totaal niet meer dan 14 typen, de 14 *translatiegroepen* genoemd, kan onderscheiden. Alle *Bravais* roosters zijn, met de onderstelling der puntvormigheid der roosterbouwstenen, holoëdrisch. Om ook hemiedrieën te kunnen verklaren, moest *Bravais* deze puntvormigheid opgeven en bepaalde onderstellingen over de symmetrie der bouwstenen maken.

Sohncke merkte op, dat deze moeilijkheid vervalft, wanneer men de enkelvoudige roosterpunten van *Bravais* vervangt door eindige puntgroepen. Uitgaande van één zoo'n puntgroep, die we dan *basisgroep* noemen, verkrijgen we een algemeen puntsysteem door op de verschillende punten der basisgroep de translaties eener translatiegroep toe te passen ²⁾. Bij de beschouwing van een dergelijk reëel homogeen diskontinuum heeft men ook de translatie van bepaalde kleine bedragen (van

²⁾ Wij vestigen er de aandacht op, dat de beteekenis van het woord „groep” in „basisgroep” die van het algemeen spraakgebruik is, terwijl het in „translatiegroep” de in de wiskunde gebruikelijke beteekenis heeft.

de orde van grootte van 10^{-8} cm) in bepaalde richtingen als dekoperatie mee te tellen. Men kan dus behalve de reeds voor makroskopische kristallen genoemde symmetrie-elementen bovendien nog onderscheiden: draaiing + translatie = schroefing en spiegeling + translatie = glijspiegeling.

We kunnen nu voor ieder der kristalklassen nagaan welke nieuwe combinaties der symmetrie-elementen (door verandering van draaias in schroefas respectievelijk spiegelvlak in glijspiegelvlak) mogelijk zijn en komen dan tot in totaal 230 verschillende combinaties, die *ruimtegroepen* genoemd worden.

Door toepassing der symmetrie-operaties der ruimtgroep op een willekeurig uitgangspunt ontstaat een algemeen puntsysteem; stel dat de basisgroep uit z punten bestaat. Dan noemen we de ligging van het uitgangspunt z -tallig. Naarmate de ligging van het uitgangspunt meer speciaal is, d.w.z. er meer symmetrie-elementen doorheen gaan, is z lager. Echter is het duidelijk, dat het uitgangspunt zelf dan aan hooger symmetrie-eischen moet voldoen. Onder gunstige omstandigheden kan men aldus door middel van de structuurtheorie symmetrie-eigenschappen van atomen of moleculen opsporen.

De systematiek der ruimtegroepen is in 1891 door Schoenflies voltooid³⁾.

³⁾ In de nomenclatuur der structuurtheorie bestaat helaas nog geen eenheid. Wij hebben de tabellen van Mark-Rosbaud gebruikt; de daarin gebezigde notatie is die van Schoenflies, gewijzigd door Niggli.

Eerst in 1912 bracht de ontdekking door *Laue, Friedrich en Knipping* van interferentieverschijnselen van *Röntgenstralen* aan kristallen het directe experimenteele bewijs van de roosteropbouw der materie. Daarop is een snelle ontwikkeling der *Röntgenstructuur-analyse* (en der *Röntgenspectroscopie*) gevolgd.

Voor een overzicht der theorieën over interferentie van *Röntgenstralen* aan atoomroosters, zoowel als voor een bespreking der verschillende methoden, die voor de structuuranalyse uitgewerkt zijn, moeten we naar de desbetreffende literatuur verwijzen ⁴⁾.

In de loop van weinige jaren is een zeer uitgebreid feitenmateriaal op het terrein der structuuranalyse verzameld ⁵⁾, dat richting gevend werkt op verder onderzoek en daarbij van steun is.

Op het belang van structuuronderzoekingen bij lage temperaturen van stoffen, die bij kamertemperatuur gasvormig of vloeibaar zijn, heeft *Keesom* reeds in 1924 ⁶⁾ opmerkzaam gemaakt. Hij gaf tezamen met *De Smedt* daartoe een methode aan, waarmede zij zelf de eerste onderzoekingen op dit gebied succesvol uitvoerden. Van verschillende zijden vonden zij navolging.

In *Comm. Leiden Suppl. No. 64e § 5* geeft

⁴⁾ Bijv. *Hdb. d. Physik*, Bnd. 24 art. *P. P. Ewald*, of *Hdb. Exp. Physik*, Bnd. 7, deel 2 art. *H. Ott*.

⁵⁾ Zie een kritische bespreking ervan door *Ewald e.a.*, *Zs. f. Krist.*, appendix vanaf Bnd. 66.

⁶⁾ *Comm. Leiden Suppl. N^o. 53b*.

Keesom een overzicht van het op dit terrein gedane werk tot 1928. Dit overzicht zij hier uitgebreid tot begin 1931.

Elementen.

H. Zoowel parawaterstof als een mengsel van drie deelen ortho- op een deel parawaterstof, zijn onderzocht door Keesom, De Smedt en Mooij⁷⁾.

De schrijvers konden Röntgenografisch geen verschil constateeren. De structuur is waarschijnlijk een hexagonale dichtste bolstapeling met $a = 3.75 \text{ \AA}$, $c/a = 1.633$, berekende dichtheid $d = 0.088$ bij 2° K .

Hg. Hiervan is de door Mc Keehan en Cioffi⁸⁾ gepubliceerde structuur door onderzoeken van Ferrey en Wright⁹⁾, Lark-Horovitz¹⁰⁾ en Wolf¹¹⁾ bevestigd.

Tot -180° C . is geen omzetting waargenomen.

Kr. Kubische dichtste bolstapeling, bij de temperatuur van vloeibare waterstof onder normale

⁷⁾ W. H. Keesom, J. De Smedt and H. H. Mooij, Comm. Leiden No. 209d.

⁸⁾ L. W. Mc Keehan and P. P. Cioffi, Phys. Rev. 19, 444, 1922.

⁹⁾ H. Ferrey and C. M. Wright, Phil. Mag. 6, 1055, 1928.

¹⁰⁾ K. Lark-Horovitz, Phys. Rev. 33, 121, 1929.

¹¹⁾ M. Wolf, Zs. f. Phys. 53, 72, 1929.

druk $a = 5.64 \text{ \AA}$, $d = 3.05$ volgens Keesom en Mooij¹²⁾, bij de temperatuur van vloeibare stikstof onder normale druk $a = 5.78 \text{ \AA}$, $d = 2.83$ volgens Natta en Nasini¹³⁾.

- N. Onderzocht door De Smedt, Keesom en Mooij¹⁴⁾ en door Vegard¹⁵⁾. Kubische structuur, $a = 5.65 \text{ \AA}$ bij 20.5° K. , berekende dichtheid met vier moleculen per cel 1.02^4 . Ruimtegroep volgens Vegard waarschijnlijk T_4 .
- Ne. Kubische dichtste bolstapeling volgens De Smedt, Keesom en Mooij¹⁶⁾. Ribbe der elementaircel bij 4.2° K. : 4.52 \AA , dichtheid (berekend): 1.44^3 .
- O. De bij 20.5° K. stabiele modificatie is onderzocht door Mooij¹⁷⁾, die de rhombische structuur van McLennan en Wilhelm¹⁸⁾ niet kon bevestigen. De uit de structuur van McLennan en Wilhelm berekende

¹²⁾ W. H. Keesom and H. H. Mooij, Comm. Leiden N°. 209b.

¹³⁾ G. Natta and A. G. Nasini, Nature 125, 889, 1930.

¹⁴⁾ J. De Smedt, W. H. Keesom et H. H. Mooij, Comm. Leiden N°. 202a.

¹⁵⁾ L. Vegard, Zs. f. Phys. 58, 497, 1929.

¹⁶⁾ J. De Smedt, W. H. Keesom and H. H. Mooij, Comm. Leiden N°. 203c.

¹⁷⁾ Dit proefschrift pag. 41.

¹⁸⁾ J. C. McLennan and J. O. Wilhelm, Phil. Mag. 3, 383, 1927.

dichtheid bij 20.5° K.: 1.42^6 wijkt ook nogal af van de gemeten waarde 1.46.

Xe. Kubische dichtste bolstapeling; bij de temperatuur van vloeibare lucht is $a = 6.18 \text{ \AA}$, $d = 3.64$ volgens Natta en Nasini¹⁹⁾.

Anorganische Verbindingen.

H₂O. Hexagonale structuur met $a = 4.535$, $c = 7.41$, ruimtgroep D_{6h}^1 volgens Barnes²⁰⁾. Ook een onderzoek van Natta²²⁾ heeft tot overeenkomende resultaten geleid. Vermelden we nog een onderzoek naar de oriëntatie van ijskristallen met behulp van Laue-opnamen van Yoshidu en Tsuboi²¹⁾.

H₂O₂. Hexagonaal met $a = 4.11 \text{ \AA}$ en $c = 6.69 \text{ \AA}$ volgens Natta²²⁾.

HCl, HBr en HJ. Onderzoekingen van Natta²³⁾. HCl bij 98° K. kubische dichtste bolstapeling; $a = 5.44 \text{ \AA}$, $d = 1.49$, bij 85° K. lagere sym-

¹⁹⁾ G. Natta e A. G. Nasini, Lincei Rend. (6) 11, 679, 1930.

²⁰⁾ W. H. Barnes, Proc. Roy. Soc. London (A), 125, 670, 1929. Zie voor een kritiek op de ruimtgroepbepaling: E. Branderberger, Zs. f. Krist. (A), 73, 429, 1930.

²¹⁾ U. Yoshidu and S. Tsuboi, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. (A) 12, 203, 1929.

²²⁾ G. Natta, Giorn. di Chim. Ind. ed. Applic., Jan. 1930, p. 36.

²³⁾ G. Natta, Nature 127, 235, 1931.

metrie, waarschijnlijk tetragonaal. HBr bij 100° K. kubische dichtste bolstapeling, $a = 5.77 \text{ \AA}$, $d = 2.78$; bij 90° K. lagere symmetrie, waarschijnlijk tetragonaal. HJ bij 100° K. tetragonale structuur met gecenterde vlakken, $a = 6.10 \text{ \AA}$, $c/a = 1.08$, $d = 3.45$.

H_2S en H_2Se . Kubische dichtste bolstapeling; met $a = 5.76 \text{ \AA}$ en $a = 6.10 \text{ \AA}$ respect. volgens Vegard²⁴⁾ en $a = 5.79 \text{ \AA}$ en $a = 6.02 \text{ \AA}$ respect. volgens Natta²⁵⁾. Beide onderzoekers werkten bij de temperatuur van vloeibare lucht.

N_2O_4 . Onderzocht door Vegard bij de temperatuur van vloeibare lucht²⁶⁾. Ruimtegecenterde, kubische structuur, $a = 7.77 \text{ \AA}$, $d = 1.94^2$ met 12 NO_2 -groepen in de elementaire kubus. Ruimtegroep T_5 .

PH_3 en AsH_3 . Kubische structuren met respect. $a = 6.30 \text{ \AA}$ en $a = 6.48 \text{ \AA}$ volgens Natta²²⁾.

CO . Bij 20.5° K. onderzocht door Vegard²⁷⁾ en door Mooij²⁸⁾. Groote overeenstemming

²⁴⁾ L. Vegard, Nature 126, 916, 1930.

²⁵⁾ G. Natta, Lincei Rend. (6) 11, 749, 1930.

²⁶⁾ L. Vegard, Zs. f. Phys. 68, 184, 1931.

²⁷⁾ L. Vegard, Zs. f. Phys. 61, 185, 1930.

²⁸⁾ Dit proefschrift, pag. 40.

met de structuur van N. Volgens V e g a r d
 $a = 5.63 \text{ \AA}$.

Organische verbindingen.

CH_4 . Kubische dichtste bolstapeling met $a = 6.35 \text{ \AA}$ bij 20.5° K ., volgens M c L e n n a n en P l u m m e r ²⁹⁾, welke metingen niet bevestigd zijn. M o o i j vond een kubische dichtste bolstapeling met $a = 5.89 \text{ \AA}$, waarschijnlijke ruimtgroep T_d^2 . Geen omzetting tot 14° K . ³⁰⁾.

C_2H_2 en C_2H_4 . Beide onderzocht bij de temperatuur van vloeibare lucht door M o o i j ³¹⁾. Mogelijkheid van verschillende structuren, waartusschen vooralsnog geen beslissing mogelijk is.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Onderzocht bij -170° C . door B r u n i en N a t t a ³²⁾. Tetragonale structuur, $a = 7.22 \text{ \AA}$ en $c/a = 1.32$.

C_6H_6 . Nauwkeuriger analyse der rhombische structuur volgens B r o o m é ³³⁾ en East-

²⁹⁾ J. C. McLennan and W. G. Plummer, Phil. Mag. 7, 761, 1929.

³⁰⁾ H. H. Mooij, Comm. Leiden No. 213d en No. 216a.

³¹⁾ Dit proefschrift, pagina's 67 en 70.

³²⁾ G. Brunien G. Natta, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48, 860, 1929.

³³⁾ B. Broomé, Zs. f. Krist. 62, 325, 1925.

man³⁴⁾ door Cox³⁵⁾. Hij vindt bij -22° C.: $a = 7.44 \text{ \AA}$, $b = 9.65 \text{ \AA}$ en $c = 6.81 \text{ \AA}$. Ruimtegroep Q_h^{15} (4 mol. per cel). In het kristal bezit het molecuul wel een symmetriecentrum, maar geen symmetrievlakken. Bruni en Natta hebben onderzoekingen uitgevoerd bij -170° C.³⁶⁾.

$C_{5n}H_{2n+2}$. Müller³⁷⁾ heeft met behulp van Röntgenstralen kristalstructuren, omzettingpunten en uitzettingscoëfficiënten dezer stoffen tusschen -185° C. en hun smeltpunten nagegaan.

³⁴⁾ E. D. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 917, 1924.

³⁵⁾ E. G. Cox, Nature 122, 401, 1928.

³⁶⁾ G. Bruni en G. Natta, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48, 860, 1929.

³⁷⁾ A. Müller, Proc. Roy. Soc. London (A) 127, 417, 1930.

HOOFDSTUK II.

METHODE EN APPARATUUR.

A. Methode.

§ 1. *Inleiding.*

De eerste experimenteele inrichting voor de Röntgenanalyse van vastgemaakte gassen is beschreven door Keesom en De Smedt³⁸⁾. Daarbij wordt het te onderzoeken gas vastgevroren op een dunwandig (± 0.01 mm dikte) glazen buisje van ± 1.8 mm diameter, waarbinnen zich een koelvloeistof bevindt. Voor een gedetailleerde beschrijving verwijzen we naar de oorspronkelijke publicatie. We zullen deze inrichting ter afkorting in het vervolg aanduiden als de glascapillair-inrichting.

Onafhankelijk van bovengenoemde onderzoekers ontwierpen Simon³⁹⁾ en von Simson een toestel, waarbij het te onderzoeken gas op een koperen buisje vastgevroren wordt, dat door gekoeld waterstofgas op de gewenschte temperatuur

³⁸⁾ W. H. Keesom and J. De Smedt, Comm. Leiden Suppl. No. 53a.

³⁹⁾ F. Simon und Cl. v. Simson, Zs. f. Phys. 25, 160, 1924.

wordt gehouden. Door variatie van koelvloeistof en doorstroomsnelheid van het waterstofgas kan het temperatuurgebied der experimenten continu veranderd worden. Deze mogelijkheid bestaat niet bij de glaseapillairinrichting; daarmee kan men alleen werken bij de kookpunten onder normale of gereduceerde druk der verschillende koelvloeistoffen.

Haast alle in het literatuuroverzicht (dit proefschrift, pag. 6) genoemde onderzoekers hebben sindsdien apparaten beschreven, die de meeste overeenkomst vertoonen met de inrichting van Keesom en De Smedt.

Alle inrichtingen hebben dit gemeen, dat het gas in een dun laagje vastvriest op een voorwerp, dat zich op lage temperatuur bevindt. Bij de bestraling ervan met een monochromatische Röntgenbundel krijgt men z.g. Debye-Scherrer diagrammen, ter toelichting waarvan we het volgende memoreeren:

Voor de reflectie van een Röntgenstraal met golflengte λ aan een roostervlak met roostervlakafstand d onder een reflectiehoek ϑ moet aan de relatie van Bragg: $2d \sin \vartheta = n\lambda$ voldaan zijn. Wanneer een monochromatische Röntgenbundel op een microkristallijn preparaat valt, waarin de kristallieten alle mogelijke oriënteringen hebben, dan zal voor iedere voorkomende waarde van d zich een voldoende aantal kristallieten in reflectiepositie bevinden. De gereflecteerde bundels liggen op kegelmantels om de primaire straal als as. De halve openingshoeken 2ϑ dier kegelmantels zijn bepaald

door de relatie: $\sin \vartheta = \frac{n\lambda}{2d}$. De registratie geschiedt fotografisch met behulp van een concentrisch om het preparaat gelegde film en wel zoo, dat de primaire straal loodrecht op de as van de filmcylinder staat. Zijn de kristallieten ieder voldoende klein en tezamen groot in aantal, dan zijn de Debye-Scherrer lijnen homogeen ⁴⁰).

Reeds Keesom en De Smedt hebben op de mogelijkheid gewezen ⁴¹), dat men bij het neerslaan van een gas zooals boven beschreven geen statistisch regellooze oriëntatie der kristallieten verkrijgt (zie pag. 49).

Waarschijnlijk zal de mate, waarin een oriënteringseffect optreedt, behalve van de aard van het gas zelve, afhankelijk zijn van de aard van het oppervlak waarop het neergeslagen wordt en van de wijze waarop dit geschiedt ⁴²).

De grootte der kristallieten kan (bij CO₂ vooral) zeer beïnvloed worden door de wijze van neerslaan.

We willen ook nog op een ander belangrijk punt van overeenkomst der tot nog toe gebruikte inrichtingen wijzen, n.l. dat het alleen mogelijk is stoffen te onderzoeken bij temperaturen, waarbij de dampspanning uiterst klein is. Anders heeft

⁴⁰) Om homogene lijnen te verkrijgen ook wanneer de kristallieten tamelijk groot zijn, wordt door meerdere onderzoekers het preparaat tijdens een expositie gedraaid.

⁴¹) Comm. Leiden No. 178b.

⁴²) Het lijkt ons niet onmogelijk, dat systematische proeven hierover zouden kunnen leiden tot een methode van onderzoek van één-kristallen van vastgemaakte gassen.

door het warmtetransport tusschen camera en preparaat een zeer snelle verdamping der koelvloeistof plaats ⁴³).

§ 2. *Structuurbepaling.*

De graad van zekerheid, waarmede uit het Röntgen onderzoek eener stof daarvoor een bepaalde structuur kan worden afgeleid, varieert binnen wijde grenzen.

Belangrijke factoren daarbij zijn:

1. Welke methoden van Röntgen onderzoek uitvoerbaar zijn, wat er op neerkomt, of men de beschikking heeft over goed gevormde éénkristallen van voldoende grootte of niet.
2. Over welke kristallographische gegevens men beschikt.
3. Welke nauwkeurigheid bij de experimenten bereikt wordt.
4. In welke graad van zuiverheid de te onderzoeken stof te krijgen is.

Men kan van een structuur zeggen, dat ze met zekerheid is bepaald, wanneer niet alleen ervan is aangetoond, dat ze in bevredigende overeenstem-

⁴³) Dit geldt niet in dezelfde mate voor de inrichting van Simon. Wij hebben eveneens een toestel laten construeeren, dat dit bezwaar niet heeft, voor het onderzoek der modificaties van verschillende stoffen bij hoogere temperatuur.

ming is met alle experimenteele gegevens, maar bovendien, dat alle andere denkbare structuren met een of meerdere dezer gegevens in tegenspraak zijn. Een structuuranalyse, waarbij alleen het translatie-rooster (en eventueel de kristalklasse) is onderzocht noemen we onvolledig. Eerst wanneer ook de ruimtgroep der structuur bepaald is heet ze volledig. Het ideaal eener geheel zekere bepaling der ruimtgroep van een rooster is zeer moeilijk te verwezenlijken ⁴⁴). Daartoe is het onontbeerlijk, dat men beschikt over gegevens van diverse voor de Röntgenstructuuranalyse bestaande methoden ⁴⁵). Vooral door Ewald en Wyckoff is er op gewezen dat het noodzakelijk is een structuuranalyse niet intuïtief, maar alleen geleid door de structuurtheorie uit te voeren.

Wij hadden bij onze onderzoekingen alleen de beschikking over Debijé-Scherrer opnamen. Daarmede is een structuur onmogelijk met volkomen zekerheid vast te leggen, daar de afmetingen der elementaircel niet eenduidig bepaald kunnen worden (zie pag. 68). Het gebruik maken van fysisch meer of minder te motiveeren onderstellingen is dikwijls noodig. Alleen bij zeer symmetrische, niet gecompliceerde roosters laat zich

⁴⁴) We verwijzen nogmaals naar de kritische analyse van het tot nu toe verzamelde feitenmateriaal door Ewald en zijn medewerkers in het Zs. f. Krist. vanaf Bnd. 66.

⁴⁵) Bragg, Laue, Debijé-Scherrer, Polanyi-Siebold, Weissenberg etc.

een bepaalde structuur met groote waarschijnlijkheid aangeven.

Wij zullen nu overgaan tot een bespreking van de algemeene gang van een structuurbepaling *alleen met behulp van Debye-Scherrer opnamen*.

Uit dergelijke opnamen kunnen twee soorten van gegevens verkregen worden.

1. Geometrische, n.l. de ligging der lijnen op het film, bepaald door het translatierooster.
2. Relatieve intensiteiten dier lijnen, bepaald door de basisgroep ⁴⁶).

Bepaling van het translatierooster.

Hierbij maken we dus alleen van de geometrische gegevens gebruik. Men moet er bij het berekenen der reflectiehoeken uit de lijnafstanden mee rekening houden, dat de plaats der lijnen op het film door de volgende factoren beïnvloed wordt.

1. De gedaante van het bestraalde preparaat en de eventueele excentriciteit ervan.
2. De absorptie der straling in het preparaat.
3. De divergentie van de gebruikte Röntgenbundel.

Om met deze factoren rekening te houden is het noodig correcties op de lijnafstanden aan te

⁴⁶) Het afwezig zijn van met bepaalde indicestripels corresponderende lijnen (dus intensiteiten nul), voor zoover deze afwezigheid haar oorzaak vindt in de beschrijving door een meervoudig primitief translatierooster, zullen we als resorteerend onder 1 beschouwen.

brenge. Verschillende correctieformules zijn door verschillende onderzoekers aanbevolen ⁴⁷⁾.

Een exacte theoretische berekening stuit zelfs voor eenvoudige gevallen (cirkelvormige preparaatdoorsnede) af op integraties die niet in gesloten vorm uitvoerbaar zijn ⁴⁸⁾.

De correcties die wij hebben toegepast dragen een empirisch karakter en zullen bij de verwerking van het filmmateriaal behandeld worden.

Kettmann ⁴⁹⁾ heeft er op gewezen, dat men met Debije-Scherrer-opnamen, onafhankelijk van de meer of mindere bekendheid der aan te brengen correcties, de tralieconstanten van een reeds bekende structuur zeer nauwkeurig kan bepalen, wanneer men over reflectiehoeken dicht bij 90° beschikt.

Wij leggen er de nadruk op, dat het voor het ontwarren eener structuur van het grootste belang is de bij iedere lijn behorende reflectiehoek zoo nauwkeurig mogelijk te kennen, en dat daarbij juist de kleine reflectiehoeken (correspondeerende met

⁴⁷⁾ Vergel.: P. Debije, Phys. Zs. 18, 5, 1917; A. J. Bijl and N. H. Kolkmeijer, Proc. Amsterdam 21, 494, 1919; H. Bohlin, Ann. d. Physik 61, 55, 1920; O. Pauli, Zs. f. Krist. 56, 591, 1921; W. Gerlach und O. Pauli, Zs. f. Phys. 7, 116, 1921; A. Hadding, Centr. Miner. blz. 631, 1921; L. W. Mc Keehan, Journ. Franklin Inst. 193, 231, 1922; H. Ott, Phys. Zs. 24, 209, 1923; C. v. Simson, Zs. phys. Chem. 109, 184, 1924; C. F. Blake, Phys. Rev. 26, 60, 1925.

⁴⁸⁾ H. Möller und H. Reis, Zs. Phys. Chem. 139, 425, 1928, hebben voor bepaalde gevallen deze integraties volgens een grafische methode uitgevoerd.

⁴⁹⁾ G. Kettmann, Zs. f. Phys., 53, 198, 1929.

grootte netvlakafstanden) het meeste gewicht hebben.

Voordat de berekende waarden van $\sin \vartheta$ gebruikt worden om het translatioerooster te bepalen, moeten twee soorten van lijnen geëlimineerd zijn en wel:

1. Niet van het preparaat zelf afkomstige lijnen (van preparaathouder, diafragma's of halfscherm).
2. De wel van het preparaat afkomstige lijnen, veroorzaakt door het niet monochromatisch zijn der gebruikte straling.

Verder de z.g. parasitaire lijnen⁵⁰⁾.

De eerste categorie kan geïdentificeerd worden door een opname zonder preparaat. Het is gewenscht dat het aantal dergelijke lijnen zoo gering mogelijk is, daar een eventueel samenvallen met van het preparaat afkomstige lijnen de intensiteits-schatting bemoeilijkt.

Is de K_{β} straling niet door een selectief filter geabsorbeerd, dan zijn de β lijnen daaraan te herkennen, dat ze als trawanten der meest intensieve lijnen optreden, waarbij de verhouding $\frac{\sin \vartheta_{\alpha}}{\sin \vartheta_{\beta}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}}$ constant is⁵¹⁾.

Parasitaire lijnen zijn aan de volgende eigenschappen te herkennen:

⁵⁰⁾ W. H. Keesom and J. De Smedt, Comm. Leiden Suppl. No. 53a. Vergel. ook Möller en Reis, loc. cit.

⁵¹⁾ Analooq de herkenning van eventueele WL_{α} lijnen.

1. Op een halfschermopname (helft van de Röntgenbundel afgeschermd) komen ze niet voor.
2. Is de linkerhelft van het film sterker belicht dan de rechter, dan is juist de rechter parasitaire lijn sterker dan de overeenkomstige linker.
3. Ze vloeien samen (in de doorsnijding van het vlak door preparaat en bundel met film) met de lijnen, waarvan ze de parasieten zijn.
4. Ze verschijnen als trawanten der sterkste lijnen met kleine afbuigingshoeken en zijn ten opzichte daarvan een vrijwel constant, door de preparaatdikte bepaald, bedrag verschoven in de richting van de centrale vlek.

De na deze „tekstkritiek” overgebleven waarden van $\sin^2 \vartheta$ geven ons (op een evenredigheidsfactor na) de absolute waarden der voerstralen in het reciproke rooster der structuur. Wij trachten te nu daardoor tot een rooster te ordenen, dat wij probeeren de kwadraten dezer waarden weer te geven door een kwadratische vorm van drie variabelen h_1, h_2, h_3 , die geheele getallen zijn (indices volgens Miller).

Voor het algemeene geval van een triklien systeem hebben we:

$$(1) \quad \frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \sum_{j=1,2,3} k_{ij} h_i h_j = Q(h_1, h_2, h_3) \quad \begin{matrix} i=1,2,3 \\ j=1,2,3 \end{matrix}$$

De constanten k_{ij} worden door de elementaircel bepaald; lukt het om ze te vinden, dan kunnen wij er de elementaircel uit berekenen. Door specialiseering der k_{ij} in (1) verkrijgt men de kwadratische vormen der andere systemen.

Heeft men een kwadratische vorm gevonden, die voldoet, dan is daaruit een andere kwadratische vorm te verkrijgen, die eveneens voldoet door de constanten k_{ij} alle door 4 te deelen (verdubbeling der afmetingen van de elementaircel). Overigens is het duidelijk, dat men, vooral bij een klein aantal ter beschikking staande waarden van $\sin \vartheta$, verschillende niet-lineair afhankelijke kwadratische vormen kan vinden.

Voor het trikliene systeem zullen in het algemeen geen twee waarden $Q(h_1 h_2 h_3)$ en $Q(h'_1 h'_2 h'_3)$ overeenstemmen. Naarmate de symmetrie van het systeem grooter is, zal het meer voorkomen, dat verschillende indicestripels dezelfde waarde van Q geven.

Het voorkomen van een gering aantal lijnen kan een aanwijzing zijn, dat men met een zeer symmetrische structuur te doen heeft.

Het opstellen van bovengenoemde kwadratische vorm kan slechts in het geval, dat men weet met een kubisch net te maken te hebben, met tamelijke zekerheid uitgevoerd worden. Men heeft dan immers slechts een parameter, n.l. de ribbe van de elementairkubus vast te leggen. Het opsporen van tetragonale en hexagonale structuren stuit op veel grooter moeilijkheden, terwijl het zoeken naar

structuren van geringer dan rhombische symmetrie vruchteloze arbeid genoemd mag worden ⁵²⁾).

De mathematische procédés die aangegeven zijn om op systematische wijze de bij de waarden $\sin^2 \vartheta$ behorende kwadratische vorm te bepalen, zijn omslachtig en leiden niet met zekerheid tot het doel.

Wij hebben uitsluitend gebruik gemaakt van de grafische methode van Hull-Davey ⁵³⁾. In een H.-D. grafiek (bijv. voor het hexagonale systeem) is voor de verschillende indicestripels $\log d$ ($d =$ netvlakafstand) als functie van de assenverhouding c/a weergegeven ⁵⁴⁾. Op een papierstrook zet men de gevonden waarden van $\log d$ uit (berekend uit de waarden van $\sin \vartheta$ met $2d \sin \vartheta = \lambda$). Deze papierstrook schuift men naar boven, beneden en zijwaarts over de H.-D. grafiek rond, teneinde een positie te realiseeren, waarbij *alle* merkteekens der strook op curven der grafiek vallen. Is een dergelijke samenvallen tot stand gebracht, dan kan men assenverhouding en indicestripels der lijnen direct aflezen en daaruit de elementaire cel berekenen. Ook hier bestaat natuurlijk de mogelijk-

⁵²⁾ Tenzij volledige kristallographische gegevens aanwezig zijn, wat bij vastgemaakte gassen niet het geval is.

⁵³⁾ A. W. Hull and W. P. Davey, Phys. Rev. 17, 266 en 549, 1921. Grafieken voor het hexagonale, trigonale en tetragonale systeem. Uitbreiding van hun principe op het rhombische systeem: J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada May 1927. Andere grafische methoden bij T. Bjurström, Zs. f. Physik 69, 346, 1931.

⁵⁴⁾ Hierbij is dus de absolute grootte van de elementaire cel van geen belang; zij vervult, wegens de logarithmische maatstaf, de rol eener additieve constante.

heid, dat men in meer dan een positie samenvallen verkrijgt ⁵⁵). Is de dichtheid der stof bij de temperatuur van het Röntgen onderzoek bekend, dan gaat men na welke der verschillende structuren met een plausibel, geheel aantal atomen per cel de juiste dichtheid geeft. Stellen we ons voor, dat de omstandigheden een bepaalde keus toelaten, dan rest ons nog het probleem aan een aantal atomen in de elementaircel bepaalde plaatsen toe te kennen.

Bepaling der basisgroep.

Hierbij hebben wij de relatieve intensiteiten der waargenomen lijnen noodig. De theoretisch te verwachten intensiteit I_h van een reflectie ($h_1 h_2 h_3 = h$) is bepaald door de betrekking:

$$(2) \quad I_h \sim F(\vartheta) \cdot \nu_h \cdot |S_h|^2$$

waarin in $F(\vartheta)$ alle hoekafhankelijke factoren der intensiteit (zie verder) zijn samengevat en $\nu_h =$ vlakkenaanalfactor, die ermee rekening houdt, dat reflectie aan een vlak h in meerdere kristalposities kan plaats hebben, wegens de symmetrie van het kristal.

$S_h = \sum \psi_k e^{2\pi i(r_k h)}$ heet de structuuramplitude; ψ_k stelt het verstrooiend vermogen van het k^{de} atoom der basisgroep voor, terwijl de r_k 's de plaats van dit atoom in de elementaircel aangeven.

De eisch, die we aan de plaatsing der atomen in de cel stellen is nu deze, dat het verloop der

⁵⁵) Vergel. de pagina's 68 en 72 van dit proefschrift.

theoretisch berekende intensiteiten overeenkomt met dat der experimenteel waargenomenen. Hoe meer lijnen men heeft kunnen meten, des te grooter de kans op een eenduidige localiseering der basisgroep.

Directe oplossing der parameters r_k uit het systeem (2) (waarin men voor de linkerleden de experimenteel waargenomen intensiteiten invult) is onmogelijk, daar de vergelijkingen transcendent zijn. Aanvankelijk volgde men een intuïtieve weg; geholpen door meer of minder ervaring raadde men een in elkaar plaatsing der deelroosters en ging dan na, hoe de overeenstemming tusschen waargenomen en berekende intensiteiten uitviel. Een groote besparing aan tijd en moeite wordt verkregen door systematisch te werk te gaan, rekening houdend met de gegevens der structuurtheorie⁵⁶). Een bespreking van de wijze, waarop dit geschiedt zou te veel plaats nemen; we verwijzen daarvoor naar de reeds eerder geciteerde werken. Onder gunstige omstandigheden is het mogelijk behalve de basisgroep ook de ruimtgroep vast te stellen.

Wij wenschen nog even terug te komen op

⁵⁶) Verzameld in bijv. R. W. G. Wyckoff, *The analytic expression of the results of the theory of space-groups*, Washington 1922; W. T. Astbury and K. Yardley, *Space-group Tables*, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) 224, 221, 1924; Tabellen van Mark-Rosbaud, afgedrukt in: *Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik*, door H. Mark; *Röntgenographische Auslöschungstabellen* door K. Hermann, *Zs. f. Krist.* vanaf Bnd 68.

relatie (2), daar op het gebied der intensiteiten van Röntgeninterferenties nog tamelijke onzekerheden bestaan.

In hoeverre het geoorloofd is, gezien de bij onze onderzoekingen optredende grootte van kristallietten, de intensiteit evenredig te stellen met het kwadraat der structuuramplitude en dus volkomen af te zien van den invloed der primaire extinctie⁵⁷⁾ is nog een open vraag.

De absorptie der straling (waarbij de secundaire extinctie te verwaarloozen is) in het preparaat brengt een hoekafhankelijkheid der intensiteit mede, die voor de bij onze onderzoekingen voorkomende preparaten niet bekend is⁵⁸⁾. Veel beter bekend is de temperatuurinvloed (Debijewaller).

De grootste factor van onzekerheid bij onze onderzoekingen is wel de kwestie in hoeverre de kristallietten regelloos georiënteerd zijn (zie pag. 14). Daar we ons bepalen tot het vergelijken van intensiteiten van gereflecteerde bundels, die weinig in richting verschillen, houden wij met de temperatuurfactor en de absorptiefactor geen rekening. Men neemt n.l. algemeen aan, dat deze een geleidelijke hoekvariatie der intensiteit veroorzaken⁵⁹⁾. De waarden, die wij als theoretische

⁵⁷⁾ C. G. Darwin, Phil. Mag. 27, 315 en 657, 1914.

⁵⁸⁾ Vergel. A. A. Rusterholz, Zs. f. Phys. 63, 1, 1930 en het proefschrift van A. F. P. J. Claassen, Amsterdam, 1926.

⁵⁹⁾ Wij gelooven, dat dit, wat de absorptiefactor betreft, niet altijd gerechtvaardigd is.

intensiteiten opgeven, zijn berekend volgens:

$$(2a) \quad I_h \sim \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot \nu \cdot |S_h|^2$$

Van ν en S_h hebben we de beteekenis reeds aangegeven. De factor $1 + \cos^2 2\vartheta$ houdt rekening met de polarisatie der gediffracteerde bundels, $1/\sin^2 \vartheta$ de z.g. monochromatische L o r e n t z factor, hangt samen met het eindig oplossingsvermogen van een tralie, terwijl $1/\cos \vartheta$, de z.g. B i j v o e t-factor, rekening houdt met de verspreiding der normalen van een reflecteerend vlak over de ruimte.

B. Apparatuur.

§ 3. Hoogspanningsinrichting.

Met het oog op de cryogene zijde der experimenten is het van nog meer belang dan gewoonlijk, de duur der exposities zoo kort mogelijk te houden. Daarom dient voor ons doel een hoogspanningsinstallatie aan de volgende twee eischen te voldoen:

1. Zij moet doorlopend een grooten stroom kunnen geven.

2. Zij moet constante gelijkspanning leveren. Dit geeft niet alleen in dezelfde tijdsduur meer intensiteit als pulseerende spanning maar ook een gunstiger verhouding van de sterkte van de lijnenstraling in het R ö n t g e n spectrum t. o. v. het continue gedeelte.

De installatie, waarover wij de beschikking had-

den voldeed in hooge mate aan beide eischen, zooals uit een korte beschrijving moge blijken.

Ingericht op een stroomafname van 40 mA bij 40 kV. Dubbelzijdige gelijkrichting van 500 per. wisselstroom met kenotrons; spanningsafvlakking door condensatoren (Siemens stabilivolt schema). Tweemaal twee in seriegeschakelde Dubilier condensatoren ieder van $0.002 \mu\text{F}$ gezekeerd op 30 kV werden daartoe gebruikt. Hoogspannings-transformator 220—30000 V, 500 per., 3 kVA, eenzijdig geaard, gevoed door een motor-generator van 5 kVA, die 500 per. levert bij 2250 toeren per minuut. Gelijkstroommotor in compoundschakeling met door veldregeling variabel toerental. Spanning wisselstroomgenerator door veldregeling variabel. Gloeistroom der kenotrons geleverd door twee transformatoren (220—12 V) aangesloten op het stadsnet.

Stroom door de Röntgenbuis gemeten door een hittedraad mA meter, tegen stroomstooten beschut door een parallel geschakelde condensator, meetbereik 0—20 mA, wat door een shunt op 40 mA gebracht kan worden.

Spanning af te lezen op een electrostatische voltmeter van Abraham-Villard. Parallel op de buis een vonkbrug, ingesteld op 40 kV doorslag, in serie met een zeer grooten weerstand.

Bij het gebruik van Cu straling gefilterd door 0.014 mm Ni-folie, vonden wij 26 kV de gunstigste spanning om heldere films te krijgen. Stroomafname tot 35 mA met de Haddingbuis, hoogstens 15 mA met de Bouwersbuis.

§ 4. *Röntgenbuis.*

Aanvankelijk gebruikten we een ionenbuis van het *H a d d i n g* type. Zooals bekend hebben ionenbuizen het groote voordeel boven electronenbuizen, dat er zich geen wolfraamlaagje op de antikathode vormt, terwijl ze (in het bijzonder de *H a d d i n g*-buis) een veel zwaarder belasting toelaten. Echter staan ze in de volgende opzichten bij electronenbuizen ten achter:

1. Het constant houden der spanning eischt veel meer toezicht.
2. De stroomdichtheid op de antikathode is niet zoo groot te krijgen.
3. Bij grootere stroomsterkten bestaat een niet onaanzienlijk deel van de stroom uit het transport der positieve ionen.

Bij het verschijnen van de *Philips Bouwers*-buis besloten we daarom te beproeven of deze voor ons doel geschikt is. De eerste uitvoeringen voldeden niet erg wegens de storingen, die herhaaldelijk aan de voor een groot gedeelte uit glas bestaande kathode optraden. De nieuwere uitvoering met geheel metalen kathode, type *B 1*, voldeed volkomen. Het bleek mogelijk daarmede opnamen te verkrijgen, die voldoende belicht waren, met veel kleinere stroomsterkten (hoogstens 15 mA, daar bij hoogere stroomsterkte de gloeidraad merkbaar verstuipt) en in korter tijd, dan het geval was met de *H a d d i n g* buis (met 35 mA).

Daar de B o u w e r s buis zeer gemakkelijk demonteerbaar is, kan het nauwelijks bezwaarlijk genoemd worden dat men af en toe de antikathode van wolfraam moet reinigen. Dit is ons bovendien niet zoo dikwijls noodig gebleken, daar het bereikbare vacuum niets te wenschen overlaat. Wel bleek het noodig een extrakoeling aan te brengen op de moer, die het plaatje met Ni-folie en rubberpakking tegen de kant met uittree-opening van de buis aandrukt. En wel om tegen te gaan, dat de rubber plastisch wordt en dan voor de uittree-opening loopt.

Het meest hebben we Cu-straling gebruikt, gefilterd door 0.014 mm Ni-folie, n.l. een folie van 0.007 mm op de buis en nog een dergelijk folie op de camera.

§ 5. *Vacuuminstallatie.*

Deze bestond uit twee stalen Leybold twee-etappes-kwik-diffusie-pompen met als voorvacuum-pomp een Leybold kapselpomp. De twee opstellingen (glascapillairinrichting en metaalcryostaat (zie pag. 51)) bezaten in totaal vijf verschillende ruimten, die op hoogvacuum gebracht moesten kunnen worden. Het pompenaggregaat stond tusschen beide opstellingen in. We konden de vacuum-toeleidingen niet zoo kort houden als noodig zou zijn om de zuigcapaciteit der diffusiepompen vol te benutten. De diameter dezer leidingen was 1.6 cm, wat ook het geval was met de boringen

van de meeste zich daarin bevindende kranen. Wij hebben veel gebruik gemaakt van buigzame metalen buizen (z.g. tombakbuizen) die wij bijzonder goed vacuumdicht hebben bevonden.

Het was zoowel mogelijk de twee pompen gescheiden aan verschillende ruimten te zetten, als ze parallel te schakelen. Eenige zijleidingen stelden in staat om een gasvul- en zuiveringstoestel en de gasreservoirs te evacueeren. Dit alles maakte een groot aantal kranen en slijpstukken onvermijdelijk. Het bereikbare vacuum (op een McLeod afleesbaar) bedroeg $\pm 10^{-5}$ mm kwikdruk.

§ 6. *Camera's.*

In de loop der onderzoekingen zijn vier verschillende camera's in gebruik geweest, genummerd R. K. II tot en met R. K. V. Er konden films ⁶⁰⁾ in geplaatst worden met een breedte van 3.5 cm wat voordeelen heeft voor de herkenning van valsche lijnen.

De effectieve stralen ⁶¹⁾ der verschillende camera's zijn van R. K. II: 53.1 mm, III: 26.55 mm, IV: 46.5 mm, V: 29.65 mm.

De diafragma's zijn volgens de door K e e s o m en D e S m e d t ⁶²⁾ aangegeven constructie uitgevoerd. Ze gaven geen spoor van lijnen en een

⁶⁰⁾ Dubbelzijdige emulsie, Kodak of Agfa.

⁶¹⁾ Daaronder verstaan we de straal van de camera verminderd met de halve dikte der verpakte film. De totale dikte der verpakte film bedroeg 0.70 mm.

⁶²⁾ Fig. 1, Comm. Leiden Suppl. No. 53a.

uiterst zwakke strooistraling. Diameter der cirkelvormige boring 2.0 mm. De lijnen vertoonen daardoor een bezemvormige verbreding, echter is de scherpste in het vlak door de primaire straal loodrecht op de camera-as bevredigend ⁶³).

De films werden op een glazen schaalverdeeling uitgemeten; uitmetingen uitgevoerd door twee waarnemers stemmen gewoonlijk tot op $\frac{1}{2}$ % met elkaar overeen. Deze nauwkeurigheid is voor het vinden van zeer symmetrische structuren voldoende. Voor lager symmetrische structuren is het gewenscht te achten om diafragma's te gebruiken zooals bijv. door K u r d j u m o v beschreven zijn; deze vergen echter zeer lange belichtingstijden ⁶⁴).

Het afdichten van de bodemplaat der camera's geschiedde aanvankelijk met behulp van piceine; wij hebben dit later vervangen door de veel practischer afdichting met rubberpakking naar het voorbeeld der B o u w e r s buis. Vermelden wij nog, dat het dank zij de vaardigheid van den heer F. O. H. W. K e s s e l r i n g, chef-glasblazer van Afd. I van het Natuurkundig Laboratorium, mogelijk was het glazen buisje bij de glascapillairinrichting tot op 0.1 mm nauwkeurig in het midden der camera's aan te brengen.

⁶³) De breedte der lijnen hangt af van de vorm en aard van preparaat, wijze van kristalliseeren etc. en heeft zeer uiteenlopende waarden voor verschillende gevallen.

⁶⁴) G. K u r d j u m o v, Zs. f. Phys. 43, 921, 1927. Vergel. ook W. B u s s e, Zs. f. Phys. 63, 227, 1930. Eerst voor de uitmeting der daarmee verkrijgbare spektroskopisch scherpe lijnen heeft het zin een comparator te gebruiken.

HOOFDSTUK III.

ONDERZOEK VAN STIKSTOF, KOOLMONOXYDE EN ZUURSTOF.

A. Stikstof.

§ 1. *Inleiding.*

W a h l ⁶⁵⁾ vond kristaloptisch bij stikstof vanaf het smeltpunt tot $\pm -220^{\circ}$ C. volkomen isotropie. D e S m e d t en K e e s o m ⁶⁶⁾ maken er in een mededeeling over de kristalstructuur van argon melding van, dat ze van stikstof en zuurstof bij de temperatuur van vloeibare waterstof Röntgenopnamen gemaakt hebben en dat de uit de diagrammen dezer beide stoffen berekende roostervlakafstanden niet in de H.-D. grafieken voor de kubische, hexagonale en tetragonale systemen konden ingepast worden. In verband hiermede stelden V o r l ä n d e r en K e e s o m ⁶⁷⁾ een kristaloptisch onderzoek in, waarbij zij gingen tot aan de temperatuur van vloeibare waterstof. Reeds direct beneden het smelt-

⁶⁵⁾ W. W a h l, Proc. Roy. Soc. London (A) 87, 371, 1912.

⁶⁶⁾ J. D e S m e d t and W. H. K e e s o m, Comm. Leiden No. 178b.

⁶⁷⁾ D. V o r l ä n d e r and W. H. K e e s o m, Comm. Leiden No. 182c.

punt van stikstof namen zij een uiterst zwakke dubbele breking waar. Bij afkoeling tot -253°C . was daarin slechts een continue verandering te constateeren. Dit is interessant in verband met het omzettingpunt van stikstof bij 35.5°K . volgens de soortelijke warmtemetingen van Eucken⁶⁸⁾ en van Keesom en Kamerlingh Onnes⁶⁹⁾. Uit deze waarnemingen zou men besluiten, dat de kristalstructuur bij dat punt slechts weinig verandert.

Wij hebben nog getracht de gegevens der bovengenoemde stikstoffilms met een rhombische structuur te verklaren. Dit gelukte echter niet. Het scheen ons toen gewenscht de experimenteele kant van het onderzoek nog eens op te vatten.

§ 2. *Experimenten.*

Als mogelijke oorzaken ervan dat met bovengenoemde films geen resultaat was verkregen, beschouwden we:

1. Eventueele onzuiverheden van het gebruikte gas.
2. Het voorkomen van parasitaire lijnen.
3. De onzekerheid wat betreft de grootte der op de lijnsafstanden aan te brengen correctie.

⁶⁸⁾ A. Eucken, Verh. d. Deutsche Phys. Ges. 18, 36, 1916.

⁶⁹⁾ W. H. Keesom and H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden No. 149a.

Ad. 1. Wij hebben daarom het door ons gebruikte gas gezuiverd volgens het door *Vorländer* en *Keesom*⁷⁰⁾ beschreven procédé. Het „industriëel zuivere” gas stroomde achtereenvolgens door een met vloeibare lucht gekoelde spiraal (om CO_2 te verwijderen) en over roodgloeiend koper (ter verwijdering van zuurstof); daarna werd het vloeibaar gemaakt in een reservoir, gekoeld door vloeibare zuurstof onder gereduceerde druk. Vervolgens werd door afpompen van de damp boven de vloeibare stikstof deze vastgemaakt (gereduceerd tot 1 mm kwikdruk). De eerste helft van de aldus verkregen hoeveelheid werd in een tweede reservoir overgedestilleerd, waarna tenslotte ook weer alleen de eerste fractie, die hieruit verdampte, in een gashouder werd opgevangen.

Ad. 2. Na oriënterende opnamen in R. K. II en R. K. III hebben wij opnamen in R. K. IV uitgevoerd. Aan het diafragma, draaibaar als stop uitgevoerd, was een halfscherm bevestigd. In twee opnamen hebben wij respect. linker- en rechterhelft van het film belicht, waarbij dan respect. rechter- en linkerhelft door loodblad tegen parasitaire lijnen beschermd waren.

Ad. 3. Om deze moeilijkheid op te lossen bleek het wel het beste om de camera te calibreeren door opnamen van stoffen van bekende structuur. Daar-

⁷⁰⁾ Loc. cit.

bij zou het gewenscht zijn zooveel mogelijk dezelfde omstandigheden te realiseeren als bij de experimenten met stikstof zouden optreden, dus:

Preparaat, 1e. concentrisch om een glazen buisje, 2e. ongeveer dezelfde dichtheid als van vaste stikstof. Veel keuze hadden wij niet, daar alleen CO_2 in aanmerking kwam. Volledigheidshalve hebben wij ook een opname gemaakt van een tot een buisje van 2 mm diameter gerold Al folie. Deze opnamen zijn in R. K. II gebeurd. Van CO_2 bij -185°C . is $a = 5.63 \text{ \AA}$, van Al bij kamertemperatuur is $a = 4.05 \text{ \AA}$. *Lijnafstanden geven we op in $1/10 \text{ mm}$.*

TABEL I.

Al. Röntgen-camera II.
Preparaatdiameter 2.0 mm.
CuK α -straling.

hkl	Lijnafstand berekend.	Lijnafstand waargenomen.	Vershil.
111	704	744	40.0
200	818	856	38.0
220	1090.4	1224	37.6
311	1229.6	1272	42.4
222	1506.0	1548	42.0
400	1807.2	1844	36.8
331	2039.6	2082	42.4
420	2120.4	2168	47.6

TABEL II.

CO₂ bij — 185° C. in R. K. II.
 Preparaatdiameter 2.4 mm. CuK_α-straling.

<i>h k l</i>	Lijnafstand berekend.	Lijnafstand waargenomen.	Vershil.
111	501	544	42.5
200	581	624	43
210	662	698	36
211	716	762	46
220	832	878	46
310	936	976	46
222	1032	1092	60
320	1080	1132	52
321	1128	1184	56
400	1212	1256	44
420	1378	1424	46
421	1420	1476	56
332	1460	1516	56
422	1536	1592	56
520	1732	1780	48
521	1768	1816	48
440	1848	1884	36
441	1888	1924	36
600	2008	2052	44
620	2176	2232	56
533	2312	2350	38
622	2360	2394	34

Uit de tabellen I en II kan de gevolgtrekking
 gemaakt worden, dat de aan te brengen correctie

als constant te beschouwen is en het dubbele van de preparaatdiameter bedraagt ⁷¹⁾). Om rekenwerk te besparen hebben wij een calibratiecurve van R. K. IV gemaakt, d.w.z. dat wij in een grafiek de (op R. K. IV omgerekende) lijnafstanden van tabel II tegen de bijbehorende netvlakafstanden hebben uitgezet en de punten door een vloeiend verloopende kromme hebben verbonden. Het stemde tot vertrouwen, dat met de lijnafstanden van een NaCl-opname de netvlakafstanden dier stof uit de grafiek met een nauwkeurigheid van 1 % afgelezen konden worden.

§ 3. Resultaten.

Wij geven in tabel III het resultaat van een halfschermopname van stikstof bij -252.5° C. in R. K. IV, de eene helft 3 uur belicht, de andere helft 4 uur, 36 kV, 27 mA, H a d d i n g buis, CuK_{α} -straling. Diameter preparaat bij de bestraling van beide helften 2.0 mm. Dit film (waarmede proefopnamen in R. K. II en R. K. III in goede overeenstemming zijn) vertoont aanmerkelijk minder lijnen dan de in Comm. Leiden No. 178b genoemde films. De netvlakafstanden kunnen met een kubische structuur verklaard worden, met $a = 5.65 \text{ \AA}$. Dit geeft een dichtheid $d = 1.02^4$, welke overeenstemt met de

⁷¹⁾ Op het preparaat vallende bundel dus tamelijk divergent. Bij kleine dichtheid en absoluut parallelle Röntgenbundel heeft men te groote verwachten dat de correctie $\frac{\text{kleiner}}{\text{gelijk}}$ is $\frac{\text{dan}}{\text{aan}}$ de preparaatdiameter.

door Dewar⁷²⁾ gemeten waarde $d = 1.026$. Zie tabel IV.

TABEL III.

hkl	Netvlakafstand berekend.	Netvlakafstand waargenomen.	Intensiteit waargen.
100	5.65 Å	—	
110	4.00	—	
111	3.26	3.30	z-s
200	2.83	2.85	s
210	2.53	2.57	z
211	2.31	2.35	z
220	2.00	2.00	s
221	} 1.88	1.91	z
300			
310	1.79	1.80	zz
311	1.70	1.71	m
222	1.63	1.65	z
320	1.57	1.58	z-m
321	1.51	1.52 ⁵	m
400	1.41	—	
410	1.37	1.37	m-z

Blijkbaar geeft de calibratiecurve waarden, die $\pm 1\%$ te groot zijn⁷³⁾. Gedeeltelijk kan dit verklaard worden door de omstandigheid dat de preparaatdiameter bij de stikstofopname kleiner was dan bij de CO₂-opname, gedeeltelijk door het verschil in dichtheid tussen CO₂ bij -185°C . (1.63) en

⁷²⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London (A) 73, 251, 1904.

⁷³⁾ De waarde $a = 5.65\text{ Å}$ staat tot op 0.01 Å vast, indien de directe dichtheidsbepaling tot op $\frac{1}{2}\%$ nauwkeurig is.

N_2 bij -252.5° C. (1.03). De relatief groote afwijkingen van de netvlakafstanden 2.57 \AA en 2.35 \AA wijzen er op, dat de correctie bij een dichtheid 1 niet meer constant is. Inderdaad hebben latere onderzoekingen geleerd, dat (bij gebruik van de glas-capillairinrichting) de afstand lijn — bijbehorende parasiet door een minimum gaat bij $\vartheta = \pm 20^\circ$ voor stoffen met geringe dichtheid als bijv. aethyleen bij -185° C., waarbij $d = \pm 0.7$. Waarschijnlijk vertoont dus ook de aan te brengen correctieterm daar een minimum.

Gezien de door Keesom en Vorländer waargenomen dubbele breking meenden we de gevonden netvlakafstanden eerder te moeten opvatten als afkomstig van een tetragonale structuur met $a = b = 4.00 \text{ \AA}$, $c = 5.65 \text{ \AA}$, die dezelfde netvlakafstanden (en met twee moleculen per elementaircel dezelfde dichtheid) heeft als de kubische, of als een rhomboëdrische structuur met assenverhouding 1.225⁷⁴⁾. Een berekening der intensiteiten voor het tetragonale geval⁷⁵⁾ echter leerde, dat die posities der roosterpunten in de ruimtengroepen V_{ab}^1 , C_{4h}^1 , D_4^1 en D_{4h}^1 , welke één parameter bevatten, geen met de waarneming overeenstemmend resultaat geven. Intusschen gelukte het aan Vegard⁷⁶⁾,

⁷⁴⁾ J. De Smedt, W. H. Keesom et H. H. Mooij, Comm. Leiden No. 202a.

⁷⁵⁾ Bij een rhomboëdrische structuur is het niet mogelijk 8 atomen in kristallografisch gelijkwaardige positie's in de elementaircel te plaatsen.

⁷⁶⁾ Zs. f. Phys. 58, 497, 1929.

die dezelfde netvlakafstanden en relatieve intensiteiten der lijnen gevonden had als wij, en de intensiteitsberekening voor het kubische geval had uitgevoerd, de 8 atomen in de elementaire cel zóó te plaatsen, dat de overeenstemming tusschen berekende en waargenomen intensiteiten geen twijfel aan het kubisch zijn der structuur toeliet.

Om nu de door Vorländer en Keesom waargenomen dubbele breking te verklaren kan gedacht worden aan: 1e. inwendige spanningen, die ondanks bijzondere voorzorgen misschien toch niet geheel vermeden konden worden, 2e. de in hoogere benadering ook bij kubische kristallen optredende dubbele breking ⁷⁷⁾.

B. Koolmonoxyde.

§ 4. Inleiding.

Evenals CO_2 en N_2O vertoonen ook N_2 en CO in alle physische eigenschappen groote overeenkomst ⁷⁸⁾. In verband met dichtheidsmetingen van CO in het laboratorium, hebben wij met een hoeveelheid van bij die metingen gebruikt gas twee opnamen bij -252.5°C . in R. K. V gemaakt met de metaalcryostaat (zie pag. 51). Beide films komen volkomen met elkaar overeen en vertoonen een sprekende gelijkenis met stikstoffilms, zoowel wat

⁷⁷⁾ H. A. Lorentz, Versl. Amsterdam 30, 362, 1921.

⁷⁸⁾ Langmuir heeft opgemerkt, dat dit algemeen bij stoffen het geval is, waarvan de moleculen hetzelfde aantal buitenelectronen hebben. Zie Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1543, 1919.

lijnafstanden als intensiteiten betreft. Zie tabel II, waarin wij de lijnafstanden van een CO-film (dikte prep. 2.3 mm) met die van een N₂-film (dikte prep. 2.3 mm) vergelijken. Beide opnamen zijn met CuK_α-straling gemaakt in camera V.

TABEL IV.

CO Lijnafstand.	N ₂ Lijnafstand.	CO Lijnafstand.	N ₂ Lijnafstand.
258	253	533	531
311	310	591	590
356	357	618	616
396	395	645	643
438	438	670	670
504	503		

§ 5. Resultaten.

De netvlakafstanden zijn iets kleiner dan die van N₂, de waarschijnlijkste waarde voor de ribbe der elementaire cel is 5.63 Å. Voor de dichtheid volgt hieruit $d = 1.03$.

Vegard is tot dezelfde resultaten gekomen ⁷⁹⁾.

C. Zuurstof.

§ 6. Inleiding.

Wahl ⁸⁰⁾ vond, dat zuurstof bij het smeltpunt in het hexagonale systeem kristalliseert; bij lagere

⁷⁹⁾ L. Vegard, Zs. f. Phys. 61, 185, 1930.

⁸⁰⁾ W. Wahl, Proc. Roy. Soc. London (A) 88, 61, 1913.

temperatuur ($\pm -230^\circ \text{C.}$) heeft een omzetting plaats in een systeem van lager symmetrie, waarschijnlijk het rhombische. Röntgenografische onderzoekingen bij -252.5°C. zijn gedaan door *McLennan* en *Wilhelm* ⁸¹⁾. Zij vinden een rhombische structuur; berekende dichtheid 1.426, die nogal afwijkt van de door *Dewar* ⁸²⁾ bepaalde waarde 1.46 bij -252.5°C.

Wij zijn een onderzoek naar de structuur van beide modificaties begonnen. Dit is nog niet beëindigd, zoodat wij hier alleen gegevens omtrent de bij -252.5°C. stabiele modificatie kunnen mededeelen.

§ 7. *Experimenten.*

De gebruikte zuurstof was op de gewone wijze uit kaliumpermanganaat bereid en tweemaal gedistilleerd ⁸³⁾. Wij hebben twee opnamen gemaakt met de metaaleryostaat en camera V. De lijnafstanden komen goed overeen, de aard der lijnen verschilt. Bij de eerste opname lieten wij het gas bij kleine hoeveelheden in de camera toe, het preparaat zag er sneeuwachtig uit, lijnen scherp en intensief met 840 mA min. belichting (*Bouwers* buis). Bij de tweede opname lieten wij het gas in drie grootere hoeveelheden toe; het preparaat had een glasachtig voorkomen; lijnen

⁸¹⁾ *J. C. McLennan* and *J. O. Wilhelm*, *Phil. Mag.* 3, 383, 1927.

⁸²⁾ *J. Dewar*, *Proc. Roy. Soc. London (A)* 73, 251, 1904.

⁸³⁾ Dit is door *Drs. H. van Dijk* geschied, dien we voor het afstaan van een hoeveelheid van dit zeer zuivere gas danken.

eenigszins wazig en flauw met eveneens 840 mA min. belichting. In tabel V geven wij het resultaat van het eerste film; voor de aangebrachte correctie zie pag. 61.

TABEL V.

Zuurstof bij -252.5° C. Camera V.
Preparaatdiameter 2.3 mm.

Lijn-afstand.	Correctie.	θ	d	Intensiteit.
272	33	$11^{\circ}33'$	3.84 \AA	s
340	36	$14^{\circ}41'$	3.03^s	m
358	36	$15^{\circ}33'$	2.87	s
380	37	$16^{\circ}34'$	2.70	s
400	38	$17^{\circ}29'$	2.56	m
610	38	$27^{\circ}38'$	1.66	s
668	38	$30^{\circ}26'$	1.52	m
719	38	$32^{\circ}54'$	1.41^s	m
820	38	$37^{\circ}47'$	1.26	z
981	37	$45^{\circ}36'$	1.07^s	s

Deze gegevens wijken belangrijk af van die van Mc Lennan en Wilhelm⁸⁴⁾.

Het is ons niet mogelijk met eenige zekerheid de structuur van deze modificatie aan te geven. Een

⁸⁴⁾ Wij merken op, dat de door hen opgegeven netvlakafstanden bij vermenigvuldiging met 1.048 gedeeltelijk met de netvlakafstanden der sterkste door ons aan zuurstof toegeschreven lijnen samenvallen, terwijl de overblijvende waarden overeenkomen met de netvlakafstanden van de meest intensieve stikstoflijnen.

hexagonale structuur $a = 5.75 \text{ \AA}$, $c/a = 1.32$ geeft met 12 atomen per cel de juiste dichtheid 1.46 en goede overeenstemming tusschen berekende en waargenomen netvlakafstanden, is echter in tegenspraak met de bevindingen van W a h l. Tot nu toe is een bevredigende rhombische structuur niet gevonden.

HOOFDSTUK IV.

ONDERZOEK VAN KRYPTON EN NEON.

A. Krypton.

§ 1. *Inleiding.*

G. Claude heeft voor onderzoekingen in het Leidsche laboratorium over rechtlijnige diameters van gassen door Prof. E. Mathias en zijne medewerkers een hoeveelheid krypton ter beschikking gesteld. Wij hebben daarvan gebruik mogen maken om de kristalstructuur van dit element te bepalen.

§ 2. *Experimenten.*

Wij gebruikten de glascapillairinrichting met vloeibare waterstof, camera IV en een B o u w e r s-buis. Als zuiverheid van het gas was ons opgegeven 98 %, met als verontreiniging argon, stikstof en zuurstof. Ter verwijdering daarvan hebben wij een hoeveelheid gas vastgemaakt en de damp bij een temperatuur even boven het tripelpunt van krypton weggepompt; het overblijvende is bij de proeven gebruikt. Omdat daarbij niets van het gas ver-

loren mocht gaan, gebruikten wij een Toeplerpomp.

Bij de eerste opname was de dikte van de kristallaag 0.3 mm en werd een uiterst diffuus gezwart film verkregen, waarop nauwelijks lijnen te ontdekken waren. Dit wees erop, dat voor deze substantie met groote dichtheid de dikte van de laag kleiner gehouden moest worden. Bij de volgende opname was deze 0.2 mm; bij 2000 mA min. belichting met ongefiltreerde Fe-straling waren 11 breede lijnen op een nog tamelijk continu gezwarte ondergrond uitmeetbaar. Bij een derde film met CuK_α -straling, was de dikte der kristallaag 0.07 mm. Ondanks de geringe belichting van 1000 mA min. (wegens cryogene tegenspoed) gaf dit film 7 duidelijk uitmeetbare lijnen, terwijl de continue ondergrond zeer zwak was.

§ 3. Resultaten.

De resultaten dezer films vindt men in tabel I en II. De aangebrachte correctie bedraagt $2r + \Delta$ waarin $2r$ de preparaatdiameter is, en Δ zoo gekozen wordt, dat de waarde $\sin \vartheta / \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}$ (de structuur gevonden zijnde) voor de lijnen zoo goed mogelijk constant blijft ⁸⁵⁾.

⁸⁵⁾ Dit is beter dan de correctie $2r$ (in Comm. Leiden No. 209b toegepast) waarbij de divergentie van de Röntgenbundel verwaarloosd wordt. De hier opgegeven waarden verschillen dienovereenkomstig iets van die in Comm. No. 209b.

TABEL I.

Correctie 2.7 mm. Preparaatdiameter 1.8 mm.
Camera IV. $\lambda = 1.93 \text{ \AA}$.

	Lijn-afstand.	θ	d	Intensiteit.
1	472	13°42'	4.08	
2	526	15°22'	3.65	
3	586	17°13'	3.26	zs
4	967	28°57'	1.99 ⁷	s
5	1010	30°17'		
6	1153	34°41'	1.70	s
7	1210	36°26'	1.62 ^s	
8	1593	48°14'	1.29 ⁶	z
9	1651	50° 2'	1.26 ¹	m
10	1883	57°10'	1.15	m
11	2068	62°52'	1.08 ⁶	s

Lijnen 2 en 5 zijn β -lijnen van 3 en 6, lijn 1 is waarschijnlijk een parasiet van 2.

TABEL II.

Correctie 3.1 mm. Preparaatdiameter 1.54 mm.
Camera IV. $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Lijnafstand.	θ	d	Intensiteit.
468	13°28'	3.30 ³	s
748	22° 5'	2.04 ⁶	m
897	26°41'	1.71 ³	m
948	28°15'	1.62 ²	z
1255	37°42'	1.25 ³	z
1502	45°19'	1.08 ²	m
1781	53°54'	0.95 ²	s

Zoals uit tabel III blijkt zijn de verkregen netvlakafstanden in overeenstemming met die van een kubische structuur; ribbe van de elementaire kubus $a = 5.64 \text{ \AA}$. Wij hebben geen reflecties waargenomen, waarvan de bijbehorende indices gemengd even en oneven zijn, zoodat wij voor de structuur een dichtste bolstapeling aannemen.

TABEL III.

hkl	d experimenteel. Film I.	d berekend.	d experimenteel. Film II.	Intensit. waargenomen.	Intensit. berekend.
111	3.26	3.25 ^s	3.30 ³	zs	10.0
200	—	2.82	—		6.1
220	1.99 ⁷	1.92 ²	2.04 ⁶	s	4.8
311	1.70	1.70	1.71 ⁵	s	6.2
222	1.62 ⁸	1.62 ⁸	1.62 ⁵	z	1.9
400	—	1.41			1.2
331	1.29 ⁶	1.29 ³		z	4.1
420	1.26 ¹	1.26	1.25 ⁸	m	4.1
422	1.15	1.15		m	4.7
333					
511	1.08 ⁶	1.08 ⁵	1.08 ²	s	8
440	—	0.99 ⁶			2.4
531	—	0.95 ³	0.95 ²	s	12

De overeenstemming tusschen waargenomen en berekende ⁸⁶⁾ intensiteiten is vrij bevredigend, behalve dat de reflectie (200), die intensief zou moeten zijn, niet is waargenomen.

⁸⁶⁾ Voor de reflectiehoeken van film I.

Wij vestigen er de aandacht op, dat Keesom en De Smedt bij hun onderzoek van argon met de glascapillairinrichting eveneens de reflectie(200) niet waargenomen hebben, terwijl Simon en von Simson deze wel hebben waargenomen.

Bij het onderzoek van Simon en von Simson werd het argon op een koperen buisje neergeslagen. Wij hebben bij neon, op een koperen staafje vastgevroren, de reflectie (200) wel waargenomen. Dit schijnt erop te wijzen dat de aard van het oppervlak, waarop het vastvriezen plaats heeft, een belangrijke rol speelt bij oriënteringseffecten.

De berekende dichtheid (4 atomen per cel) bij -252.5°C . is $d = 3.05$, voor het atoomgewicht 82.9 aannemende ⁸⁷⁾.

De kleinste afstand van twee atoommiddelpunten is 3.99 Å.

B. Neon.

§ 4. Inleiding.

Het smeltpunt van neon ligt bij -248°C .; bij het kookpunt van waterstof -252.7°C . bedraagt de dampspanning nog 4.0 cm kwikdruk ⁸⁸⁾. Voor het onderzoek van vast neon kon de glascapillairinrichting, waarbij de practisch laagst bereikbare

⁸⁷⁾ Watson, Journ. Amer. Chem. Soc. 97, 833, 1910. Recente onderzoekingen van H. E. Watson, Nature 127, 631, 1931, maken het waarschijnlijk, dat deze waarde iets te laag is. Met het atoomgewicht 83.7 wordt $d = 3.08$.

⁸⁸⁾ Metingen van C. A. Crommelin en R. O. Gibson, Comm. Leiden No. 185b.

temperatuur die van vloeibare waterstof onder normale druk is ⁸⁹⁾, niet langer gebruikt worden. Mede in verband met een voorgenomen onderzoek van waterstof, besloten wij een toestel te construeeren, waarmede langdurige exposities in het temperatuurgebied van vloeibaar helium mogelijk zouden zijn. Wij konden daarbij profiteren van de ervaringen door *V e g a r d* en *K e e s o m* opgedaan bij hunne onderzoekingen over de luminescentie van vastgemaakte gassen bij lage temperaturen.

§ 5. *Experimenten.*

Wij gebruikten de cryostaat van *V e g a r d* en *K e e s o m* ⁹⁰⁾, omgebouwd voor ons doel onder de bekwame leiding van den bedrijfschef *G. J. F l i m*. De gewijzigde cryostaat is in Fig. 1 afgebeeld. Enkele bijzonderheden moeten nog worden toegelicht.

Aan het benedeneinde van de koperen staaf *R* (fig. 1*b*), waarvan het bovineinde in het helium-reservoir uitkomt, is een klein koperen staafje *Q* van 1.5 cm lengte gesoldeerd. De afsluiting van de vacuumruimte van de cryostaat aan de onderkant is van dun nieuwzilverblik en verbindt *Q* via de waterstof- en luchtmantel met de metalen conus waarop camera *V* past. De constructie is zoo gekozen, dat het staafje *Q* het eenige lichaam in de

⁸⁹⁾ Tenminste voor een opname van eenige uren, omdat het bijvullen van waterstof (wat reeds ieder uur plaats moet hebben, wanneer niet gereduceerd wordt) alleen bij normale druk kan gebeuren.

⁹⁰⁾ Comm. Leiden No. 186.

camera is met de temperatuur van het heliumbad (temperatuurgradiënt in R tijdens een opname ± 0.001 graad per cm naar ruwe berekening). Het soldeeren moet met de grootste zorg geschieden, daar het staafje Q zoo goed mogelijk gecenterd

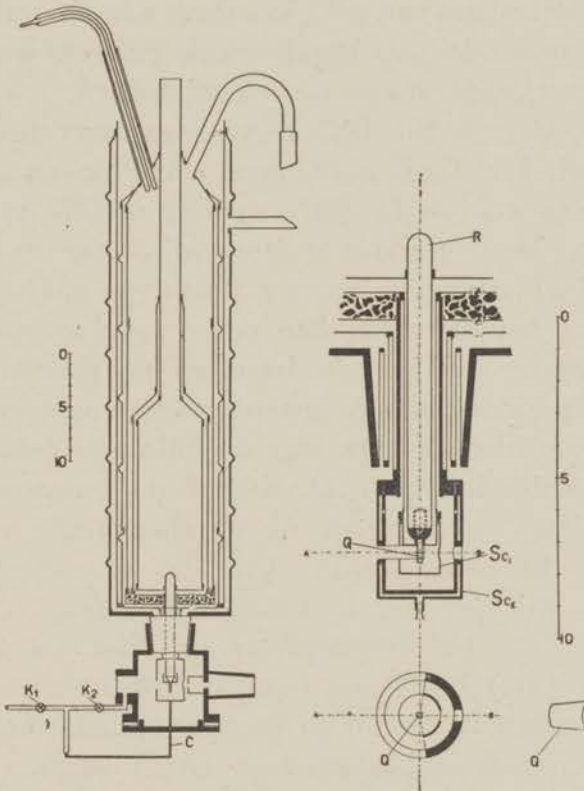


Fig. 1a.

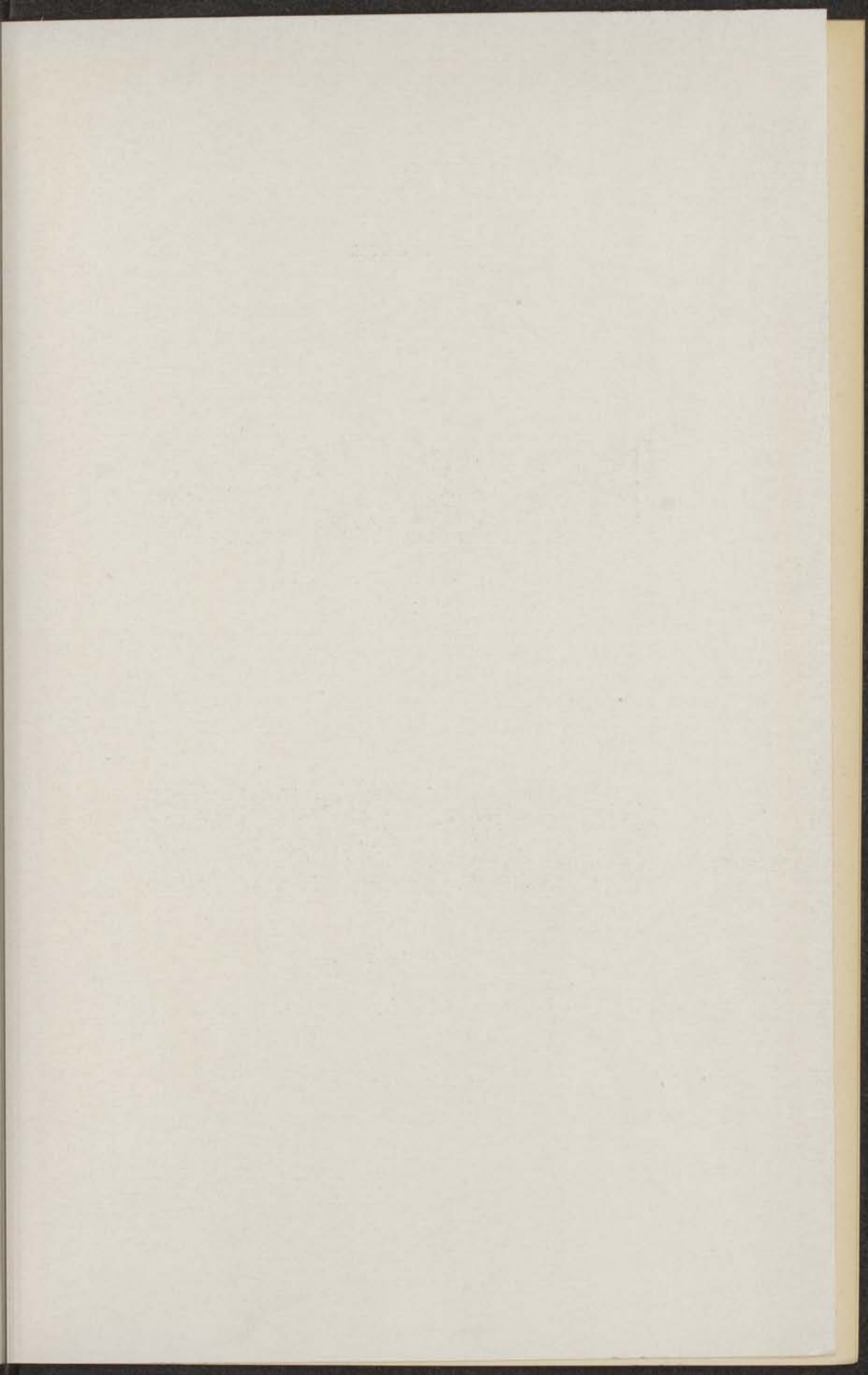
Fig. 1b.

t. o. v. de conus moet komen en aan het vacuum in de cryostaat de hoogste eischen gesteld worden. Om zoo min mogelijk last van strooistraling en lijnen van Q te hebben, is de doorsnede ervan trapeziumvormig gekozen (zie fig. 1b, dwarsdoor-

snede door AB); de afmetingen waren: lengte 2 mm, grootste breedte 1.7 mm, kleinste breedte 1.4 mm. Kleinere afmetingen zijn, ondanks de reeds genoemde geringe temperatuurgradiënt in de staaf tijdens een expositie, minder geschikt. Immers is bij het neerslaan van het gas een zeer snelle warmteafvoer noodzakelijk. Bij de eerste proeven was dit staafje slechts door een koudeschermd (6 van fig. 1*b*, Comm. No. 186) tegen warmtestraling beschermd. Het bleek aldus goed mogelijk een laagje neon van voldoende dikte op het staafje vast te vriezen. Met waterstof stuitten wij echter op moeilijkheden; zoodra de laag een dikte van naar schatting 0.2 mm bereikte, had een vrijwel explosieve verdamping van het vloeibare helium plaats.

Wij meenden dit te moeten wijten aan een te klein warmtetransport van de buitenste laag der vaste waterstof naar Q , zoodat de temperatuur dezer laag en daardoor de dampspanning in de camera te hoog wordt. Om dit te verbeteren hebben wij het stel koudeschermen aangebracht, dat in fig. 1*b* weergegeven is. Het binnenste scherm (Sc_i) heeft een temperatuur tusschen die van vloeibare waterstof en die van vloeibaar helium. Het buitenste dubbelwandige (Sc_e) maakt goed warmtecontact met het vloeibare waterstofreservoir ⁹¹⁾.

⁹¹⁾ Wij konden door middel van kraan K_z en capillair C (Fig. 1*a*) het toegelaten gas door het buitenste scherm leiden. Een dergelijke voorkoeling was om voor de hand liggende redenen uitsluitend voor waterstof uitgedacht.



PLAAT I.



No. 1. Opname neon bij 4.2° K.
CuK α -straling.



No. 2. Opname parawaterstof bij 1.7° K.
Fe-straling ongefilterd.

De opening voor de gereflecteerde bundels in de schermen mat ruim 180° (vergel. fig. 1b doorsnede door AB). De stand der vloeistoffen in de reservoirs van de cryostaat werd voor waterstof en helium aangegeven door speciaal geconstrueerde niveau-aanwijzers, voor vloeibare lucht door een vlotter.

Wij hebben het te gebruiken neon gereinigd op de door Crommelin⁹²⁾ aangegeven wijze. Het bleek volgens een spectroscopisch onderzoek, uitgevoerd door den Heer H. van Dijk dan volkomen zuiver te zijn. Met een belichting van 1080 mA min. (Bouwersbuis, CuK_α -straling) verkregen wij het op Plaat I, No. 1 gereproduceerde film. Er staan (behalve zeer zwakke lijnen van het koperstaafje en twee zwakke parasieten) vier intensieve lijnen, afkomstig van neon, op.

§ 6. Resultaten.

Wij maakten in R. K. V een opname van CO_2 bij -185°C ., teneinde de netvlakafstanden van neon op de op blz. 37 beschreven wijze te bepalen. Dat komt ons in dit geval als de betrouwbaarste weg voor.

De structuur van neon blijkt een kubische dichtste bolstapeling te zijn met $a = 4.52 \text{ \AA}$ (zie tabel IV). Voor de dichtheid bij 4.2°K . volgt daaruit 1.443. Kortste afstand van twee atoommiddelpunten 3.20 \AA .

⁹²⁾ Comm. Leiden No. 162c.

TABEL IV.

Lijn-afstand.	Indices.	Netvlak-afstand waargen.	Netvlak-afstand berekend.	Intensit. waargen.	Intensit. ber.
395	111	2.59	2.61	10	10
452	200	2.26	2.26	4	5.1
640	220	1.60	1.60	7	4.7
758	311	1.35 ⁵	1.36	8	6.5

Een beschouwing van de dichtheden van vloeibaar neon, gemeten door Kamerlingh Onnes en Crommelin⁹³⁾ doet inderdaad een waarde ± 1.4 verwachten.

Het valt op, dat de intensiteit van de reflectie (200) t. o. v. de reflectie (220) zwakker is waargenomen, dan theoretisch verwacht moest worden. Dit wijten we aan een richteffect bij het neerslaan van het neon. (Vergel. pag. 49).

⁹³⁾ Comm. Leiden No. 147d.

HOOFDSTUK V.

ONDERZOEK VAN WATERSTOF.

§ 1. *Inleiding.*

De theorie der bandenspectra leert dat de energieniveau's van een twee-atomig molecuul met gelijke kernen te onderscheiden zijn in symmetrische en antisymmetrische termen. Een molecuul in symmetrische toestand wordt para-molecuul, in antisymmetrische toestand ortho-molecuul genoemd.

Van waterstof is de evenwichtsverhouding van het aantal ortho- tot het aantal para-moleculen bij kamertemperatuur 3:1. Verlaging van temperatuur verschuift het evenwicht naar de kant der para-moleculen, zoodat in de evenwichtstoestand bij -250° C. waterstof bijna voor 100 % uit para-moleculen bestaat. De overgang ortho \rightarrow para heeft onder gewone omstandigheden uiterst langzaam plaats. Bonhoeffer en Harteck⁹⁴⁾ hebben gevonden, dat door absorptie door kool bij lage temperatuur de omzetting aanzienlijk versneld wordt.

Daar wij het niet uitgesloten achten, dat de

⁹⁴⁾ K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Zs. f. phys. Ch. (B) 4, 113, 1929.

kristalstructuur van waterstof afhangt van de verhouding ortho- op para-moleculen, hebben wij zoowel para-waterstof als „gewone” (3:1) waterstof onderzocht.

A. Para-waterstof.

§ 2. *Experimenten met para-waterstof.*

De hierbij gebruikte cryostaat is op blz. 51 beschreven. De maximale vulling vloeibaar helium bedraagt $\pm 300 \text{ cm}^3$; deze verdampt tijdens een expositie onder de gunstigste omstandigheden en onder normale druk in ± 8 uren.

Voor iedere opname heeft de Heer A. B ij l een hoeveelheid para-waterstof bereid (98 %) volgens het bovengenoemde koolabsorptieproces; daarbij zijn de uiterste voorzorgen voor de reinheid van het gas genomen ⁹⁵⁾.

Het bleek niet gunstig te zijn de waterstof in de camera toe te laten via capillair C en scherm Sc_e (fig. 1b blz. 51), daar het gas dan gedeeltelijk op scherm Sc_i neerslaat met een dampspanning, die het vloeibare helium snel doet verkoken. Wij lieten daarom het gas in kleine hoeveelheden door K_2 in de camera toe, totdat de dikte der laag 0.65 mm was (preparaatdiameter 3.0 mm).

Bij de eerste proeven werd de camera gedurende twee dagen voor een opname hoogvacuum gepompt.

⁹⁵⁾ De heer H. van Dijk heeft een spectraalanalyse uitgevoerd en het gas volkomen zuiver bevonden.

De substantie op staafje *Q* verdween toen, na het verdampt zijn van het vloeibare helium, niet in zijn geheel; een kleine rest verdween eerst eenige minuten later. Wij zochten de oorzaak in sporen gas uit het film en namen daarom de voorzorg de camera gedurende vier dagen voor een opname luchtledig te pompen. Bovengenoemd verschijnsel is toen niet meer waargenomen.

Kort na het neerslaan was de waterstof bijzonder doorschijnend; in de loop van eenige uren nam ze zeer geleidelijk het voorkomen van matglas aan. Misschien is dat te wijten aan sporen van vetdamp afkomstig van het slijpstuk camera-cryostaat. Wij denken echter eerder aan zoodanige verschuivingen der kristallieten, dat het reflecteerend vermogen van de laag toeneemt. Intusschen hebben wij bij de bestraling van een met vloeibaar helium gevuld buisje onder omstandigheden overeenkomend met die, welke bij de proeven met waterstof verwezenlijkt waren, geen spoor van lijnen of stippen gevonden. Het is dus in ieder geval zeker, dat zoo er al vetdamp vrijkomt, de invloed daarvan te verwaarloozen is.

Na de voorbereidende proeven hebben wij ten slotte drie opnamen van para-waterstof gemaakt (B o u w e r s buis).

Film I is 6 uur belicht met CuK_α -straling, 12 mA. Er staat een conglomeraat van stippen op, waarin lijnenstructuur te onderkennen is.

Film II is $7\frac{3}{4}$ uur belicht met Fe-straling (ongefilterd) en geeft een analoog beeld met nog veel

geringer intensiteit. De gloeidraad der buis is tijdens de opname erg verstoven.

Beide opnamen zijn bij 4.2° K. gebeurd. Wij hebben toen geprobeerd of reduceeren der temperatuur ondanks de daarmee gepaard gaande reductie van de belichtingstijd voordeel oplevert.

Film III is 5 uur belicht, ongefilterde Fe-straling, 10 mA, helium gereduceerd op 7 mm kwikdruk, temperatuur 1.65° K. De opname is veel beter dan de vorigen. (Gereproduceerd op Plaat I, No. 2, waar duidelijk te zien is, hoe inhomogeen de lijnen zijn).

§ 3. *Resultaten.*

Bij de berekening der netvlakafstanden stonden we voor de volgende moeilijkheid. Geen van de gebruikelijke correctieformules kan in dit geval met eenige zekerheid op de lijnafstanden toegepast worden, daar het preparaat een zeer geringe dichtheid en bovendien een bijzondere vorm heeft. De geringe dichtheid maakt het ook onmogelijk een op een CO_2 of N_2 opname gebaseerde calibratiegrafiek te gebruiken. Het scheen ons gewenscht om na te gaan hoe de aan te brengen correctie verandert met afnemende dichtheid.

Wij hebben daarom de correcties voor CO_2 bij -185° C. en CO bij -252.5° C. onder analoge omstandigheden als bij de waterstofopnamen bepaald (tabel I en II). Hetzelfde is geschied met de lijnen van het koperstaafje (tabel III).

TABEL I.

Lijnafstanden en correcties van CO_2 bij -185°C .
 Metaaleryostaat. Camera V. Preparaatdiameter 2.2 mm.
 Zoowel $\text{CuK}\alpha$ - als Fe-straling.

Waargen. lijnafstand.	Noodzakelijke correctie.	Waargen. lijnafstand.	Noodzakelijke correctie.
320	37	748	41
365	36 ^s	780	42 ^s
396	37	798	42
404	36	832	40
444	40	845	42 ^s
457	42 ^s	867	40
506	38 ^s	937	39 ^s
510	39 ^s	980	38
554	40 ^s	1008	37
628	43	1020	39
642	40 ^s	1111	37
653	43	1148	37
680	43 ^s	1220	35
728	42		

Wij kunnen uit deze tabellen de volgende gevolgtrekkingen maken ⁹⁶⁾:

1. Voor een substantie met dichtheid > 1.6 is de aan te brengen correctie op lijnafstanden van 450—800 constant 4.1 mm (bij een preparaatdiameter 2.3 mm). Voor lijnafstanden < 450 en > 800 neemt de aan te brengen correctie in geringe mate af.

⁹⁶⁾ Zoowel voor $\text{CuK}\alpha$ -straling als Fe-straling.

TABEL II.

Lijnafstanden en correcties van CO bij -252.5° C.
 Metaaleryostaat. Camera V. Preparaatdiameter 2.3 mm.
 CuK α -straling.

Waargen. lijnafstand.	Noodzakelijke correctie.	Waargen. lijnafstand.	Noodzakelijke correctie.
258	27	618	33
311	28	645	34
356	27 ^s	670	33 ^s
396	28	742	32
438	34	767	33 ^s
504	33 ^s	917	25
535	32	940	26
591	33		

TABEL III.

Lijnafstanden en correcties van het koperstaafje van de
 metaaleryostaat, bij kamertemperatuur, camera V.
 Zoowel CuK α - als Fe-straling.

Waargen. lijnafstand.	Noodzakelijke correctie.	Waargen. lijnafstand.	Noodzakelijke correctie.
480	30	928	27
548	32	958	24
554	30	1020	23
604	30	1042	19
635	32	1132	18
703	31	1220	18
800	30	1320	17

2. Voor een preparaatdiameter 2.3 mm en dichtheid 1 is eveneens de correctieterm op lijnafstanden van 450—800 constant; deze heeft echter de waarde 3.3 mm, terwijl de afname dezer waarde voor lijnafstanden < 450 en > 800 veel grooter is dan in het vorige geval.

3. Bij de lijnafstanden van 450—800 voor het koperstaafje is de aan te brengen correctie constant 3.1 mm. De afname voor lijnafstanden > 800 is nog grooter dan in geval 2.

Wij achten het zeer waarschijnlijk, dat bij waterstof correcties als onder 3 genoemd aangebracht moeten worden, en wel in hooge benadering onafhankelijk van de preparaatdiameter ⁹⁷⁾.

TABEL IV.

Film I. H₂ bij 4.2° K. Camera V. Preparaatdiameter 3.0 mm. CuK α -straling.

Nummer.	Lijnafstand.	Correctie.	θ	d	Intensiteit.
1	270	24	11°53'	3.74 Å	m
2	290	25	12°48'	3.47	z
3	312	26	13°49'	3.22	z
4	336	27	14°55'	2.99	m
5	350	28	15°33'	2.86	m
6	520?	30	23°40'	1.91 ⁵	zz
7	597?	30	27°23'	1.67 ²	zz
8	671?	30	30°58'	1.49 ⁵	zz

Nos. 1 en 2 zijn waarschijnlijk parasitaire lijnen van 3 en 4, No. 6 is zeer onzeker.

⁹⁷⁾ Eenige onzekerheid wordt hierin gebracht door de grootte der kristallieten.

In tabellen IV, V en VI geven wij de vanuit dit standpunt berekende netvlakafstanden.

TABEL V.

Film II. H_2 bij 4.2° K. Camera V. Preparaatdiameter 3.0 mm.
Fe-straling, ongefilterd.

Nummer	Lijn-afstand.	Cor-rectie.	θ	d	Intensiteit
1	329	27	$14^\circ 35'$	3.84 Å	zeer gering,
2	375	29	$16^\circ 43'$	3.36	lijnen nauwe-
3	433	30	$19^\circ 28'$	2.90	lijks uit te
4	672?	30	$31^\circ 1'$	1.87 ^o	meten, be-
5	864?	30	$40^\circ 17''$	1.49 ^s	halve No. 3.

No. 2 kan opgevat worden als β -lijn van 3, No. 1 als parasiet van 2.

TABEL VI.

Film III. H_2 bij 1.7° K. Camera V. Preparaatdiameter 3.0 mm.
Fe-straling, ongefilterd.

Nummer.	Lijn-afstand.	Correctie.	θ	d	Inten-siteit.
1	294	25	$13^\circ 0'$	4.20 Å	zz
2	313	26	$13^\circ 52'$	4.03	z
3	350	27	$15^\circ 36'$	3.59	s
4	375	28	$16^\circ 46'$	3.35	m
5	393	29	$17^\circ 35'$	3.20	m
6	410	30	$18^\circ 21'$	3.07	m
7	439	30	$19^\circ 45'$	2.86	s
8	561?	30	$25^\circ 39'$	2.23 ^s	zz
9	670?	30	$30^\circ 55'$	1.88	zz
10	730?	30	$33^\circ 49'$	1.73 ^s	zz

Nos. 3 en 4 moeten worden opgevat als β -lijnen van 5 en 6; Nos. 1 en 2 als parasieten van 3 en 4.

Een vergelijking van de resultaten dezer films doet ons (ermee rekening houdend, dat film III het meest betrouwbaar is) als waarschijnlijkste waarden der netvlakafstanden en bijbehorende intensiteiten van waterstof aannemen:

3.02 Å m, 3.07 Å m, 2.86 Å s, 2.23⁵ Å zz, 1.73⁵ Å zz, en 1.49⁵ Å, welke laatste waarde onzeker is.

Er kan geen sprake van zijn met deze weinige gegevens een structuur op te sporen. Wel is het mogelijk, *uitgaande van de onderstelling, dat wij met een dichtste bolstapeling van moleculen te doen hebben*⁹⁸⁾, een keuze te doen tusschen de kubische en de hexagonale mogelijkheid.

Schatten wij de dichtheid bij $\pm 4^\circ$ K. op 0.086⁹⁹⁾, dan zou in het kubische geval $a = 5.35$ Å zijn. Men heeft dan de volgende netvlakafstanden en intensiteiten (atomaire bouw van het molecuul buiten beschouwing latend) te verwachten:

3.08⁵ Å s, 2.67⁵ Å m, 1.89 Å m, 1.61 Å s, 1.54 Å z. Dit komt niet met de waarnemingen overeen. Echter is de overeenstemming onzer gegevens met de waarden welke voor een hexagonale dichtste bolstapeling te verwachten zijn met $a = 3.75$ Å, $c/a =$

⁹⁸⁾ Wat waarschijnlijk geacht kan worden en bijv. ook door L. Pauling, Phys. Rev. 36, 430, 1930 aangenomen is bij zijn beschouwingen over de entropie van vaste waterstof.

⁹⁹⁾ De dichtheid bij 14° K. is 0.0808 volgens H. Kamerlingh Onnes en C. A. Crommelin, Comm. Leiden No. 137a. Waarschijnlijk is deze waarde iets te laag, vergel. Comm. Leiden No. 184a, pag. 6, noot 2.

1.633, (berekende dichtheid 0.088), vrij bevredigend.
Zie tabel VII.

TABEL VII.

hkl	Netvlakafst. berekend.	Netvlakafst. experiment.	Intensiteit berekend.	Intensiteit waargen.
100	3.24 ⁵ Å	3.20 Å	1.48	m
002	3.06 ⁵	3.07	1.74	m
101	2.87	2.86	6.75	s
102	2.23 ⁵	2.23 ⁵	1.23	zz
003	2.04	—	0	—
110	1.87 ⁵	1.88	1.59	zz
111	1.79	—	1.98	—
103	1.73	1.73 ⁵	0	zz
200	1.62	—	0.54	—
112	1.60	—	2.10	—
201	1.57	—	1.53	—
004	1.53	1.49 ⁵ ?	0.33	zz
202	1.43 ⁵	—	1.40	—

De waarden van kolom 4 gelden niet voor een dichtste bolstapeling van moleculen maar van atomen. Wij hebben ze slechts volledigheidshalve hier vermeld, om een ruw beeld te geven van de te verwachten intensiteiten. Aan een meer of minder goede overeenstemming met de waargenomen intensiteiten kan ook al, gezien de reeds vermelde bijzondere inhomogeniteit der lijnen, niet veel betekenis gehecht worden.

Wij zijn tot de volgende conclusie geneigd:

Onze Röntgenwaarnemingen pleiten tegen een kubische en voor een hexagonale dichtste bolstapeling als structuur van para-waterstof beneden 4.2° K.

Er zijn echter anderzijds gronden aan te voeren voor een kubische structuur. Volgens kristaloptische waarnemingen van Wahl¹⁰⁰⁾ is waterstof bij het smeltpunt optisch isotroop; terwijl de voorloopige¹⁰¹⁾ mededeeling van Simon, Mendelssohn en Ruhemann¹⁰²⁾ over het verloop der soortelijke warmte van para-waterstof tot 3° K. een omzettingpunt onwaarschijnlijk maakt. In verband hiermee achten wij een kristaloptisch onderzoek van waterstof bij 4° K. zeer gewenscht.

§ 4. *Onderzoek van het waterstofmengsel*
3 ortho: 1 para.

Wij hebben een opname (film IV) gemaakt bij 1.7° K. met CuK_α-straling, die zeer goed overeenkomt met film I (zie tabel VIII).

TABEL VIII.

Intensiteit.	Film I Lijnafst.	Film IV Lijnafst.	Intensiteit.
m	270	270	m
z	290	293	z
z	312	312	z
m	336	332	s
m	350	354	m
zz	520?		
zz	597	597	zz
zz	677	669	zz

¹⁰⁰⁾ W. Wahl, Proc. Roy. Soc. London (A) 88, 61, 1913.

¹⁰¹⁾ F. Simon, K. Mendelssohn en M. Ruhemann, Naturw. 18, 34, 1930.

¹⁰²⁾ Een uitvoeriger publicatie is nog niet verschenen.

De cryostaat was in verband met een ander onderzoek iets gewijzigd. Staaf *R* (fig. 1*b*, pag. 51) was vervangen door een holle koperen buis. Voor de opname, die ons hier bezig houdt, hadden wij er een koperen kern ingezet, van onderen eindigend in een staafje *Q*. De lijnen van *Q* op film IV stemden overeen met die van *Q* op film I, waaruit volgt, dat de plaats van *Q* voor en na de verandering dezelfde was en dus de waterstoflijnen op beide films vergeleken mogen worden. De preparaatdiameter bedroeg bovendien beide keeren 3.0 mm. *Wij kunnen dus röntgenografisch geen verschil vinden.* Volgens de theoretische onderzoekingen van Pauling¹⁰³⁾ zou men inderdaad niet meer dan een gering verschil in de intensiteitsverhoudingen mogen verwachten.

¹⁰³⁾ Loc. cit.

HOOFDSTUK VI.

ONDERZOEK VAN ACETYLEEN, AETHYLEEN EN METHAAN.

A. Acetyleen.

§ 1. *Inleiding.*

Volgens W a h l¹⁰⁴) is C_2H_2 bij temperaturen niet ver onder het sublimatiepunt optisch isotroop; bij $-180^\circ C.$ is het in een dubbelbrekende modificatie overgegaan, die waarschijnlijk behoort tot het tetragonale, hexagonale of rhombische systeem.

Wij hebben laatstgenoemde vorm onderzocht¹⁰⁵).

§ 2. *Experimenten.*

Het uit een persbus afkomstige gas leidden wij door oplossingen van kaliloog en kopersulfaat in water, van kaliumbichromaat in H_2SO_4 , door H_2SO_4 en door P_2O_5 om verontreinigingen H_2S , NH_3 , PH_3 en H_2O te verwijderen. Daarna werden bijmengsels lucht en waterstof met behulp van een condensatietoestel en een Toeplerpomp verwijderd. Enkele opnamen zijn gemaakt met

¹⁰⁴) W. W a h l, Proc. Roy. Soc. London (A) 89, 327, 1913.

¹⁰⁵) Het ligt in de bedoeling ook de kubische modificatie te onderzoeken met behulp van de op pag. 15, noot 43 genoemde cryostaat.

een door Dr. Jorissen afgestane hoeveelheid zeer zuiver acetyleen ¹⁰⁶). Eerst gebruikten wij de glascapillairinrichting met camera IV. De opnamen bij -185° C. vertoonen nogal verschillen in de onderlinge verhoudingen van de intensiteiten der lijnen. Pogingen om met vloeibare waterstof als koelvloeistof een opname te maken mislukten, omdat het gas in onregelmatige klonters op het buisje vastvror. Wij zijn daarom overgegaan tot het gebruik van de metaaleryostaat; daarmede gemaakte films stemmen, wat betreft de intensiteiten der lijnen, goed overeen.

§ 3. Resultaten.

Wij geven in tabel I de resultaten van twee identieke films weer, die met de metaaleryostaat gemaakt zijn. Bij het aanbrengen der correcties hebben wij ons door de op pag. 61 uiteengezette overwegingen laten leiden.

De netvlakafstanden kunnen op verschillende wijzen in de H.-D. grafieken voor het tetragonale en hexagonale, en de grafieken van Wilhelm voor het rhombische systeem ingepast worden. De dichtheid van C_2H_2 bij -185° C. is niet bekend; bij -85° C. is ze 0.73 ¹⁰⁷).

¹⁰⁶) De heer N. A. Brunt vond bij een chemische analyse, dat de verontreiniging hoogstens 3‰ bedraagt.

¹⁰⁷) D. McIntosh, Journ. phys. Chem. 11, 306, 1907.

TABEL I.

C₂H₂ bij —185° C. Camera V. Preparaatdiameter 2.2 mm.
Fe-straling ongefilterd. Metaalcryostaat.

Lijnafst.	Correctie.	θ	d	Intensiteit.
371	30	16°18'	3.41 Å	zs
450	32	20°12'	2.80	s
508	32	23°0'	2.47 ⁵	m
581	32	26°31'	2.16 ⁵	z-m
648	32	29°46'	1.94 ⁷	z
742	32	34°18'	1.71 ⁶	s
792	32	36°43'	1.61 ⁷	z
889	26	41°41'	1.45 ⁴	m
928	21	43°49'	1.39 ⁶	z
1111	15	52°57'	1.21 ¹	zz
1209	14	57°44'	1.14 ³	z

Verschillende der gevonden structuren geven met een plausibel aantal CH₂-groepen in de elementaircel een dichtheid ± 0.73 . Het zal noodzakelijk zijn om eerst een nauwkeurige dichtheidsbepaling bij —185° C. uit te voeren voordat het onderzoek voortgezet kan worden.

Merkwaardig is, dat ook een kubische structuur met $a = 4.85$ Å (berekende dichtheid 0.75, met twee moleculen in de elementairkubus) netvlakafstanden heeft, die tamelijk goed met de experimentele waarden overeenstemmen.

B. Aethyleen.

§ 4. *Inleiding.*

Wahl¹⁰⁸⁾ heeft uit kristaloptische waarnemingen de gevolgtrekking gemaakt, dat aethyleen kristalliseert in een systeem van lage symmetrie, waarschijnlijk het monokliene. Tot -185° C. nam hij geen omzetting waar.

Onze middelen stellen ons, zooals reeds nadrukkelijk gezegd, niet in staat een monokliene structuur op te sporen. Evenwel leek het ons van belang om na te gaan of de structuur niet rhombisch, hexagonaal of tetragonaal zou kunnen zijn.

§ 5. *Experimenten.*

Het gebruikte gas is door destillatie gereinigd¹⁰⁹⁾. Wij hebben met de glascapillairinrichting en camera's III en IV een groot aantal opnamen gemaakt bij -185° C., waarbij wij dezelfde moeilijkheden als bij de proeven met acetyleen ondervonden. De intensiteitsverhouding der lijnen onderling was niet reproduceerbaar. Op twee films vertoont de eerste zeer sterke lijn met kleine afbuigingshoek duidelijk zes intensiteitsmaxima regelmatig over de cirkelomtrek verdeeld, wat op sterke richteffecten bij het neerslaan wijst. Uit de lijnafstanden hebben wij de in tabel II met „*d* glascapillair” aangegeven netvlakafstanden berekend,

¹⁰⁸⁾ W. Wahl, Proc. Roy. Soc. London (A) 89, 327, 1913.

¹⁰⁹⁾ De heer N. A. Brunt heeft het gas chemisch geanalyseerd; de onzuiverheden bedragen minder dan $\frac{1}{2}$ %.

omdat wij toen nog niet wisten, hoe noodzakelijk het is met de divergentie van de Röntgenbundel en de geringe dichtheid van het preparaat rekening te houden. Daarbij werd de correctie-term $r \cos^2\theta$ toegepast.

Zij zijn vermeld om een indruk te geven van de daardoor begane onnauwkeurigheid (vergelijk: „*d* metaalcryostaat”). Het afzoeken van de H.-D. grafieken leverde geen resultaat op.

Nadat de metaalcryostaat in gebruik was genomen, hebben wij ook daarmee opnamen bij -185°C . gemaakt (met camera V). De lijnafstanden van een opname met $\text{CuK}\alpha$ -straling en die van een opname met Fe-straling geven beide (correcties aangebracht volgens pag. 61) de in tabel II met „*d* metaalcryostaat” vermelde waarden, welke wij tot op $1/2\%$ nauwkeurig achten.

TABEL II.

<i>d</i> glascapillair.	<i>d</i> metaalcryostaat.	Intensiteit.
3.73 Å	3.84 Å	s
3.36	3.45	zs
3.00	3.12 ⁵	m
2.84	2.94 ⁵	z
2.63	2.68 ⁷	m
2.25	2.28 ⁶	s
	1.92 ⁵	z
1.72	1.74 ⁴	m
	1.66 ⁴	z
1.57	1.58 ³	m
1.21	1.22 ⁴	m

De opgegeven intensiteiten hebben betrekking op de opnamen met de metaalcryostaat.

§ 6. Resultaten.

Deze nieuwe waarden kunnen op verschillende wijzen in de H.-D. grafieken ingepast worden. De dichtheid van aethyleen bij -185° C. is niet bekend; de metingen der vloeistofdichtheid tot -145° C. ¹¹⁰⁾ en de dichtheid 0.78 bij 20.5° K. ¹¹¹⁾ doen een waarde ± 0.72 verwachten. Enkele der gevonden mogelijke structuren geven met een plausibel aantal CH_2 -groepen in de elementaireel waarden voor de dichtheid om en bij 0.70. Ook voor het voortzetten van dit onderzoek zal eerst een nauwkeurige dichtheidsbepaling bij -185° C. gedaan moeten worden.

C. Methaan.

§ 7. Inleiding.

McLennan en Plummer ¹¹²⁾ hebben een Röntgen onderzoek van methaan tusschen -190° C. en -255° C. uitgevoerd. Als resultaat daarvan geven zij op: kubische dichtste bolstapelning; bij -252.5° C. is $a = 6.35 \text{ \AA}$, $d = 0.417$. Het kubisch zijn der structuur was uit kristaloptische onderzoeken van Wahl ¹¹³⁾ te verwachten. Heuse ¹¹⁴⁾ kon echter bij directe bepaling van de dichtheid de bovengenoemde waarde 0.417

¹¹⁰⁾ E. Mathias, C. A. Crommelin and H. G. Watts, Comm. Leiden No. 189a.

¹¹¹⁾ W. Heuse, Zs. phys. Chem. (A) 147, 266, 1930.

¹¹²⁾ J. C. McLennan and W. G. Plummer, Phil. Mag. 7, 761, 1929.

¹¹³⁾ W. Wahl, Proc. Roy. Soc. London (A) 87, 371, 1912.

¹¹⁴⁾ W. Heuse, Zs. phys. Chem. (A) 147, 266, 1930.

niet bevestigen; hij vond $d = 0.522 \pm 0.001$ bij -252.5°C . Het gedrag van methaan bij het door Clusius¹¹⁵⁾ gevonden omzettingpunt 20.4°K . is door Heuse dilatometrisch nagegaan¹¹⁶⁾. Hij nam bij 20.4°K . slechts een volumencentratie van $2 \text{ }^0\text{/}_{00}$ waar en acht het daarom waarschijnlijk, dat er geen verandering van structuur plaats vindt. Verder meent Wahl¹¹⁷⁾ een omzetting in een dubbelbrekende modificatie te hebben waargenomen bij een temperatuur van vloeibare waterstof onder gereduceerde druk. Een hernieuwde structuuranalyse tusschen 14°K . en 30°K . scheen ons met het oog op bovengenoemde, ten deele tegenstrijdige en onzekere waarnemingen van belang.

§ 8. Experimenten.

Wij zijn begonnen met 6 opnamen te maken met de metaaleryostaat en camera V, bij 5 verschillende temperaturen. Het daarbij gebruikte gas was uit de methaangashouder van het laboratorium afkomstig en door éénmaal destilleeren gereinigd. Film 6 is gemaakt met een hoeveelheid gas, die wij driemaal gedestilleerd hadden. Op deze films vallen op 2 plaatsen methaanlijnen samen met lijnen van het koperstaafje, wat een eenigermate betrouwbare schatting van de intensiteit dier lijnen onmogelijk maakt. Daarom hebben wij getracht een opname te maken met de glascapillairinrich-

¹¹⁵⁾ K. Clusius, Zs. phys. Chem. (B) 3, 63, 1929.

¹¹⁶⁾ W. Heuse, Zs. phys. Chem. (A) 147, 282, 1930.

¹¹⁷⁾ W. Wahl, Proc. Roy. Soc. London (A) 90, 1, 1914.

ting, hetgeen niet mogelijk bleek ¹¹⁸). De moeilijkheid is toen opgelost door het koperstaafje van de metaaleryostaat door een zilverstaafje te vervangen, waarna de films VII en VIII bij -252.7° C. zijn gemaakt. Beide opnamen zijn 900 mA min. belicht en vertoonen zeer intensieve lijnen; dikte van de kristallaag 0.45 mm.

§ 9. Resultaten.

Wij geven in tabel III de lijnafstanden van de films I—VI.

De films, gemaakt bij temperaturen beneden en boven 20.4° K., stemmen met elkaar overeen, zoodat het vaststaat, dat bij die temperatuur geen verandering in de roosterbouw plaats heeft. De gegevens van film IV (temperatuur van vaste waterstof) toonen aan, dat er geen omzettingpunt als door W a h l bedoeld boven deze temperatuur bestaat.

Wij hebben de netvlakafstanden bij -252.5° C. berekend uit de lijnafstanden van film I (correctie volgens pag. 61). Ze komen overeen met die van een kubische structuur met $a = 5.89 \text{ \AA}$, berekende dichtheid met vier moleculen in de elementaircel 0.517 ¹¹⁹). Zie tabel IV.

¹¹⁸) Het in de camera toegelaten gas vroor in een laagje van constante dikte vast op de geheele wand van het D e w a r vat, voorzoover het direct door vloeibare waterstof gekoeld werd. Om een laag van 0.3 mm dikte op de capillair te krijgen zou een zeer groote hoeveelheid toegelaten moeten worden, waarna de dikte bij het verdampen der vloeibare waterstof niet controleerbaar zou zijn.

¹¹⁹) De netvlakafstanden volgens M e L e n n a n en P l u m m e r zijn een factor 1.08 te groot. Ook de door hen opgegeven intensiteitsverhoudingen komen niet met onze waarnemingen overeen.

TABEL III.

Lijnafstanden van opnamen met de metaaleryostaat
in camera V. $\text{CuK}\alpha$ -straling.

Film I.	Temp. 20.35° K.,	preparaatdiameter 2.2 mm.
II.	18.6°	2.2
III.	21.2°	2.9
IV.	14°	2.2
V.	$\pm 68^\circ$	3.1
VI.	20.35°	2.4

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
*	242	244	242	240	238	242
*	284	284	283	283		
	300	302	301	300	297	300
	342	343	342	340	338	342
†	478	479	478		470	478
	561	563	564	560	548	561
	588	590	590	588	574	587
†	679	674	674			679
	748	748			731	747
	770	770	766	767	750	768
	847	849			830	847
	906	906			889	907
	1065	1066				1062
	1081	1085				1081
						1164

* Parasieten.

† Samenvallend met lijnafstanden 478 en 679 van het koperstaafje.

TABEL IV.

Structuur van CH_4 bij -252.5°C .Kubisch, $a = 5.89 \text{ \AA}$.

Lijn-afstand.	Cor-rectie.	θ	d experi-menteel.	d berekend	hkl
309	28	$13^\circ 81'$	3.38 \AA	3.40 \AA	111
342	28	$15^\circ 10'$	2.94	2.94	200
478	31	$21^\circ 36'$	2.09	2.08	220
561	31	$25^\circ 36'$	1.78	1.78	311
588	31	$26^\circ 55'$	1.70	1.70	222
679	31	$31^\circ 18'$	1.48	1.47	400
748	31	$34^\circ 38'$	1.35^4	1.35^1	331
770	31	$35^\circ 42'$	1.31^8	1.31^8	240
847	26	$39^\circ 40'$	1.20^6	1.20^2	224
906	21	$42^\circ 46'$	1.13^3	1.13^4	{ 333 511
1006	18	$47^\circ 44'$	1.07^0	1.01^1	440
1065	16	$50^\circ 41'$	0.99^4	0.99^5	531
1081	16	$51^\circ 27'$	0.98^4	0.98^2	{ 600 442
1164	14	$55^\circ 33'$	0.93^3	0.93^1	620

Lijnafstand 1006 is niet op de films I—VI waargenomen, komt echter op de films VII en VIII duidelijk voor.

Daar geen reflecties met gemengd even en oneven indices voorkomen, besluiten wij tot een structuur met gecenterde vlakken.

In de laatste kolom van tabel V geven wij de onderlinge intensiteitsverhouding der lijnen weer, zooals die op de films VII en VIII waargenomen zijn. De vierde kolom geeft de berekende intensiteiten voor een dichtste bolstapeling van atomen. De over-

eenstemming is niet fraai, wat er op wijst, dat met de atomaire opbouw van het CH_4 molecuul rekening gehouden moet worden.

Over de vraag of men voor het CH_4 molecuul een tetraeder- of een pyramidaal model dient aan te nemen, zijn de meeningen van verschillende onderzoekers verdeeld¹²⁰⁾. Het voornaamste bezwaar tegen het tetraedermodel, n.l. dat het daarmee niet mogelijk was de verschillende traagheidsmomenten, die uit de analyse van het bandenspectrum van methaan volgen¹²¹⁾ op quantenmechanische grondslag te verklaren¹²²⁾, is onlangs door Teller en Tisza¹²³⁾ uit de weg geruimd.

Wij beschouwen de vier C-atomen in de elementaire cel als kristallografisch gelijkwaardig en onderstellen hetzelfde van de 16 H-atomen. Van de ruimtgroepen met translatiegroep Γ'_c ¹²⁴⁾ hebben alleen T^2 en T^2_a resp. 4- en 16-tallige posities. In beide gevallen zijn de coördinaten der C-atomen: 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, die der H-atomen: uuu , $\bar{u}\bar{u}\bar{u}$, $\bar{u}\bar{u}u$, $u\bar{u}\bar{u}$ (fz). Hier leidt dus de meetkundige structuurtheorie (gecombineerd met de fysische onderstel-

¹²⁰⁾ De redenen ten gunste van een pyramidaal model zijn uiteengezet door V. Henri, Chem. Rev. 4, 184, 1927, die voor een tetraeder door G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2021, 1926. Verdere literatuur over deze kwestie vindt men geciteerd in K. Lonsdale, Phil. Mag. 6, 433, 1928 en in J. K. Morse, Proc. Nat. Acad. Sc. 14, 166, 1928.

¹²¹⁾ J. P. Cooley, Astrophys. Journ. 42, 73, 1925.

¹²²⁾ W. Elbert, Zs. f. Phys. 51, 6, 1928.

¹²³⁾ E. Teller und L. Tisza, Phys. Zs. 32, 219, 1931.

¹²⁴⁾ Kubisch, gecenterde vlakken.

TABEL V.

<i>hkl</i>	Q	<i>v</i>	Intensiteit t. o. v. de reflectie (111) berekend voor verschillende parameterwaarden.					Intensiteit waargenomen.
			<i>u</i> = 0	<i>u</i> = 0.08	<i>u</i> = 0.09	<i>u</i> = 0.10	<i>u</i> = 0.13	
111	34.8	8	150	150	150	150	150	150
200	26.5	6	86	75 ^s	72	67 ^s	46 ^s	70
220	12.0	12	78	52 ^s	49 ^s	47	50	50
311	8.2	24	106	55 ^s	50	45 ^s	43	50
222	6.7	8	29	19 ^s	20	21 ^s	27	18
400	5.1	6	16 ^s	4	3	2	1	4
331	4.2	24	54 ^s	28	31	36	58 ^s	30
420	3.8	12 of 24	24 ^s of 49	8.4 of 16.8	8.5 of 17	9 of 18	17 of 34	25
422	3.1	24	40	19 ^s	21	22	26	25
333 } 511 }	2.9	8 } 24 }	50	15	14 ^s	15	27	20
440	2.8	12	18	11	15	20	32	14
531	2.7	24 of 48	35 of 76	17 of 34	20 of 40	26 of 52	36 of 72	35
600 } 442 }	2.7	6 } 24 }	44	22 ^s	25	26	30	20

ling over kristallografische gelijkwaardigheid) op dwingende wijze tot het tetraedermodel.

Wij geven in tabel V de berekende intensiteiten voor de parameterwaarden u : 0.08, 0.09, 0.10 en 0.13.

De waargenomen intensiteiten schijnen ons door de berekende waarden voor $u = 0.09$ het best te worden weergegeven. De parameter u kan echter niet nauwkeurig tot op 0.01 vastgelegd worden, omdat de berekende waarden daarvoor te weinig van u afhangen ¹²⁵). Wel staat het buiten twijfel, dat de overeenstemming voor $u = \pm 0.1$ veel beter is dan voor $u = 0.0$.

Met $u = 0.09$ correspondeert als afstand C-H: 0.9 Å; uit het traagheidsmoment $5.66 \cdot 10^{-40}$ (analyse van het bandspectrum) volgt C-H = 1.13 Å ¹²⁶). Theoretisch is het inderdaad waarschijnlijk te achten, dat deze afstand in de vaste toestand iets kleiner is dan in de gastoestand.

De waarden ν van de vlakkenaanalfactor stemmen bij T^2 en T_a^2 met elkaar overeen behalve voor de reflecties $(hk0)$ en (hkl) , waarvoor ze in het geval van T^2 respectievelijk 12 en 24, en in het geval van T_a^2 respectievelijk 24 en 48 zijn. De waargenomen intensiteiten van de reflecties (420) en (531) wijzen erop, dat de ruimtgroep van de methaanstructuur waarschijnlijk T_a^2 is.

¹²⁵) Men vergelijke bovendien pag. 25 van dit proefschrift. Wij hebben bij deze berekeningen zeer veel hulp gehad van den cand. J. W. L. Köhler.

¹²⁶) Zie K. F. Herzfeld, Hdb. der Phys., Bnd. 22, pag. 479. Hij geeft ook op, dat uit dampdrukmetingen volgt C-H = 1.00 Å.

HOOFDSTUK VII.

SLOTBESCHOUWING.

Wij willen hier nog kort nagaan in welk theoretisch verband de in het voorgaande behandelde onderzoekingen beschouwd kunnen worden.

Het doel eener volledige theorie over de kristalijne toestand der materie kan men eerst bereikt achten, wanneer het voor iedere stof mogelijk is:

1. Haar kristalstructuur (in afhankelijkheid van temperatuur en druk) te verklaren, indien van de samenstellende elementen de electronenverdeling in het atoom gegeven is.

2. Uit (1) alle grootheden als bijv. soortelijke warmte, optisch draaiingsvermogen etc. in quantitative overeenstemming met het experiment te berekenen.

De theoretische onderzoekingen op dit gebied zijn in twee groepen te verdeelen ¹²⁷⁾: A. Mathematisch-deductieve onderzoekingen, te karakteriseeren

¹²⁷⁾ Wij gaan sterk schematiseerend te werk en zullen slechts de hoofdzaken kunnen aanstippen. Uitgebreide overzichten vindt men in Hdb. d. Phys., Bnd. 24, art. M. Born en O. F. Bollnow; en in Hdb. d. Exper. Phys., Bnd. 7, deel 2, art. K. F. Herzfeld. Wij zien daarom van citaten af.

door de naam Born; B. Empirisch-inductieve onderzoeken, te karakteriseeren door de naam Goldschmidt.

A. Daarbij is gebleken dat men, uitgaande van de onderstelling dat tusschen twee roosterpunten een conservatieve kracht gericht langs de verbindinglijn werkt, elastische en optische eigenschappen kwalitatief kan verklaren. Om kwantitatieve uitspraken te kunnen doen, zou men de krachtwet moeten kennen. Nu was het op quantentheoretische grondslag niet mogelijk haar te berekenen. Men heeft om verder te komen aangenomen dat zij de algemeene vorm: $-\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$ zou hebben en ging na hoe de daarin optredende constanten gekozen moeten worden om een zoo groot mogelijk aantal fysische grootheden kwantitatief juist te kunnen berekenen.

Deze wijze van handelen heeft eigenlijk alleen tot succes geleid voor roosters, waarvan de deeltjes uit ionen bestaan. De krachtwet is dan: $-\frac{e^2nn'}{r^2} + \frac{B}{r^m}$ ($n =$ waardigheid), waarin nog slechts 2 constanten optreden. Men kan zich tot de beschouwing van diagonaalroosters¹²⁸⁾ beperken, hetgeen de mathematische berekening van enkele grootheden eerst uitvoerbaar maakt. Het is gebleken dat de stabiliteit van verschillende roostertypen samenhangt met de waarde van de exponent m .

¹²⁸⁾ Kubisch, translatiegroep Γ'_c , basispunten op de diagonaal. De belangrijkste structuurtypen behooren hiertoe.

Nu het op quantenmechanische grondslag mogelijk is de krachtwet voor electrostatische binding te berekenen uit de electronenverdeeling (Unsäld) vormt de theorie der ionenroosters reeds een tamenlijk afgerond geheel.

Het succes op het gebied van niet polaire roosters is gering.

B. Deze onderzoekingen betreffen de wetmatigheden, analogieën etc., die men bij de beschouwing van het verkregen feitenmateriaal over kristalstructuren, heeft opgespoord. Goldschmidt heeft de (reeds lang geleden door Bragg om heuristische redenen opgestelde) hypothese der constante atomen- en ionenradii weer opgenomen, uitgewerkt en verscherpt. Dat heeft tot een bevredigende interpretatie van de stabiliteit der verschillende structuurtypen geleid, die door Goldschmidt als volgt samengevat wordt. De bouw van een kristal is bepaald door: *a.* polariseerbaarheid, *b.* verhouding in grootte¹²⁹⁾, *c.* verhouding van de aantallen der samenstellende bouwsteenen, die uit atomen, ionen of atoomgroepen kunnen bestaan. Men onderscheidt:

1. Ionenroosters. Electrostatische binding van de roosterdeeltjes. Ieder anion wordt door onderling gelijkwaardige kationen omgeven en omgekeerd. Voor de verklaring van de stabiliteit der verschillende roostertypen zijn *b* en *c* van over-

¹²⁹⁾ Men vat de afstand in het rooster tusschen twee naburige bouwsteenen op als de som van de radii dier bouwsteenen.

wegend belang tegenover a . Echter is a van overwegend belang voor de verklaring van het optreden van:

2. Molecuulroosters. Groepen van ionen hebben zich in molecuulverband begeven. De krachten tusschen de moleculen zijn van der Waals krachten.

3. Atoomroosters. Homopolaire binding tusschen alle roosterbouwsteen, die nog het best als atomen kunnen opgevat worden. Zij treden op bij 2-atomige stoffen, wanneer de som der buiten-eletrönen dier atomen 8 is. Verschillende eigenaardige eigenschappen, die deze groep kenmerken, zijn nog in het geheel niet verklaard.

Vastgemaakte gassen kristalliseeren in molecuulroosters, zooals uit geringe smeltwärmte, laag smeltpunt en andere eigenschappen dezer stoffen te verwachten was. Bij enkele stoffen (bijv. HCl) draagt de binding der atomen tot een molecuul het karakter van ionenbinding, doch bij het meerendeel der onderzochte gassen heeft men met homopolaire moleculen te doen. Er bestaat geen eenvoudig verband tusschen de molecuuldiameter en de diameters van de samenstellende atomen. Van bijzonder belang zijn de diameters der eenatomige edelgas-moleculen; de gevonden waarden (tamelijk sterk afhankelijk van de temperatuur) bevestigen de verwachtingen die men krijgt bij beschouwing van het verloop van atoom- en iondiameter met toenemend kernladingsgetal.

Vergelijkt men deze uit de kristalstructuur volgende waarden met de diameters die uit metingen der viscositeit volgens Sutherland berekend kunnen worden ¹³⁰⁾, dan blijkt $R_{krist.}/R_{visc.} > 1$ te zijn en met lager smeltpunt toe te nemen. Dat is volkomen verklaarbaar, omdat Sutherland moleculen als volkomen harde bollen beschouwde.

Hume-Rothery ¹³¹⁾ heeft voor de elementen eenige eenvoudige relaties tusschen atoomdiameter, hoofdquantengetal der buitenelectrone en kernladingsgetal opgesteld. Voor de groep van de edelgasen is gevonden $\frac{R}{n} = \left(\frac{1}{0.0275 Z} \right)^{0.366}$.

Tenslotte vermelden wij nog dat de quantenmechanica de theoretische fundeering van de theorie der homopolaire binding volgens Lewis heeft gebracht (Heitler en London) en een bevredigende interpretatie der van der Waals krachten mogelijk maakt ¹³²⁾.

Met de quantenmechanische behandeling van de factoren die de roosterbouw bepalen is onlangs door Slater ¹³³⁾ en door Pauling ¹³⁴⁾ een aanvang gemaakt.

¹³⁰⁾ Vergel. Hdb. d. Phys., Bnd. 22, art. K. F. Herzfeld, pag. 436 en 437. De daar opgegeven waarden zijn volgens Rankine iets te laag. Zie Comm. Leiden No. 2096, Appendix.

¹³¹⁾ W. Hume-Rothery, Phil. Mag. 11, 640, 1931.

¹³²⁾ Zie bijv. L. London, Zs. f. phys. Chem. (B) 11, 222, 1930.

¹³³⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. 37, 481, 1931.

¹³⁴⁾ L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 1367, 1931.

STELLINGEN.

I.

Het is waarschijnlijk te achten, dat „vloeibaar helium II” beschouwd moet worden als een vaste toestand van helium.

II.

De groote verandering van de elektrische polarisatie van ethylaether bij -105.4° C. behoeft niet noodzakelijk te wijzen op een structuurverandering van het molecuul.

M. Wolfke and J. Mazur, Nature 127, 236, 1931.

III.

De juistheid van de door McLennan en Wilhelm gepubliceerde kristalstructuur van zuurstof bij -252.5° C. moet ernstig in twijfel getrokken worden.

J. C. McLennan and J. O. Wilhelm, Phil. Mag. 3, 383, 1927.

IV.

Voor het niet geldig zijn van het theorema van NERNST, in de door PLANCK gegeven formulering, zijn nog geen afdoende theoretische gronden aangevoerd.

H. Ludloff, Zs. f. Phys. 68, 460, 1931.

V.

De uitspraak op blz. 17 van de Vorlesungen über Wellenmechanik door A. Landé: „Es ist nämlich unmöglich..... Zeit und Energiewert eines Licht- oder Materiepartikels durch Messungen..... exakt fest zu stellen”, kan door haar onvolledigheid aanleiding tot misverstand geven.

VI.

Ten onrechte meent Meissner uit de door hem gemeten sprongpuntenkromme van het systeem Mo-C tot het optreden van suprageleiding bij zuiver Mo te kunnen besluiten.

W. Meissner, Metallwirtschaft, April 1931.

VII.

De speculaties van Bitter naar aanleiding van zijn metingen van de susceptibiliteit van H_2 vinden in de nauwkeurigheid dier metingen geen voldoende grond.

F. Bitter, Phys. Rev. 36, 1648, 1930.

VIII.

De in vele leerboeken gevolgde afleiding van de bewegingsvergelijkingen van het vaste lichaam uit die van het materieele punt is onbevredigend. Men is dan n.l. gedwongen het vaste lichaam te definieeren op een wijze, waaraan geen physische beteekenis toekomt.

Vergelijk E. T. Whittaker, *Analytical Dynamics*.

IX.

Een ernstige tekortkoming der huidige electronentheorieën van de metalen is, dat daarmede de beïnvloeding van de electriche geleidbaarheid door een longitudinaal magneetveld niet verklaard kan worden.

X.

Ten onrechte meent Natta uit zijn onderzoekingen de gevolgtrekking te moeten maken, dat de halogeenwaterstofverbindingen in ionenroosters kristalliseeren.

G. Natta, *Nature* 127, 235, 1931.

XI.

De anomalie bij 20.4° K. in de soortelijke warmte van methaan moet verklaard worden door een overgang oscillatie \rightarrow rotatie der moleculen.

III

The first part of the paper discusses the general principles of the theory of the structure of the atom. It is shown that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics, and that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics.

IV

The second part of the paper discusses the general principles of the theory of the structure of the atom. It is shown that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics, and that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics.

V

The third part of the paper discusses the general principles of the theory of the structure of the atom. It is shown that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics, and that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics.

VI

The fourth part of the paper discusses the general principles of the theory of the structure of the atom. It is shown that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics, and that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics.

